JAN 4 1927

1926 No. 9 bis 12

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG

NEUE FOLGE, BAND 114

NEUNTES, ZEHNTES, ELFTES UND ZWÖLFTES HEFT

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.50, für das Ausland Rm. 1.—

Ausgegeben im Dezember 1926

Inhalt

Seite

Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

J. Tröger und Fr. Krückeberg: Über das Verhalten von α-substituierten β-Arylsulfon-o-methoxychinolinen gegen nascierenden Wasserstoff 249

J. Tröger und H. Bertram: Beiträge zur Kenntnis der o-Chlor- und o-Brombenzolazo-α-naphthalinhydrazinsulfosäure 269

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Gießen.

Otto Behaghel: Über die Veränderung der Acidität von Glykolsäureabkömmlingen beim Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel und über Isomerieerscheinungen bei Thioglykolsäureabkömmlingen. (Hierzu Tafel I) 287

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Marburg.

K. v. Auwers und W. Herbener: Über Ringsprengung und Ringbildung bei Cumaraudionderivaten 313

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität.

H. Remy: Das Gesetz der homöopolaren Atombindung und die Koordinationsverbindungen der Platinmetalle 337

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

184. R. Stollé: zu Fr. D. Chattaway und G. D. Parkes „Substituierte Dihydropentazine. Eine neue Reihe cyclischer Stickstoffverbindungen“ 348

Berichtigungen 350

Autorenregister 351

Sachregister 354

Formelregister 367

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig

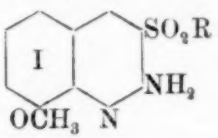
Über das Verhalten von α-substituierten β-Arylsulfon-o-methoxychinolinen gegen nascierenden Wasserstoff

Von

J. Tröger und **Fr. Krückeberg**

(Eingegangen am 17. August 1926)

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war es festzustellen, wie die verschiedenen bei o-Methoxy-β-arylsulfonchinolinen in α-Stellung sich befindenden Substituenten sich verhalten, wenn man diese Verbindungen einer kräftigen Reduktion in saurer Lösung unterwirft. Als solche Substituenten sind im Anschluß an frühere Versuchsreihen NH_2, OH, Cl, SH und NHC_6H_5 gewählt. Als Ausgangspunkt dienten die o-Methoxy-α-amido-β-arylsulfonchinoline (Formel I), deren Darstellung von J. Tröger



u. H. Fromm[1]) durch Kondensation von 2-Amido-3-methoxybenzaldehyd und Arylsulfonacetonitrilen erreicht wurde. Ganz analog, wie es von J. Tröger und P. Köppen-Kastrop[2]) am o-Amidobenzaldehyd und Arylsulfonacetonitrilen erkannt und einwandfrei bewiesen, vollzieht sich der Chinolinringschluß in der Weise, daß die beiden H-Atome der NH_2-Gruppe des Amidoaldehydes an das N-Atom des Nitrils wandern und Veranlassung zur Entstehung der α-ständigen Amidogruppe geben. In diesen α-Amidochinolinderivaten muß man analog wie bei den Carbostyrilen eine tautomere Struktur annehmen, d. h. statt des tertiären N eine NH-Gruppe und statt der α-ständigen NH_2 eine Imidogruppe. Da diese o-Methoxy-α-amido-β-aryl-

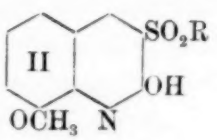
[1]) Dies. Journ. [2] **111**, 217 (1925). [2]) Daselbst [2] **104**, 335 (1922).

sulfonchinoline seinerzeit nicht näher untersucht sind, so haben wir an diesen Körpern die Frage nach der Salzbildung, die Möglichkeit der Bildung von Jodalkylaten und schließlich die reduzierende Spaltung der Basen untersucht. Jodalkylate vermögen sie nicht zu bilden, wiewohl dies bei den α-Amido-β-arylsulfonchinolinen möglich ist. In einer ganz neuerdings erst erschienenen Arbeit von O. Magidson und Menschikoff[1]) ist gezeigt, daß sowohl α-Amino- als auch α,α_1-Diaminopyridin zur Jodalkylatbildung nicht fähig ist, während Pyridin Jodalkylate zu bilden vermag. Genannte Verfasser suchen diesen negativen Befund durch die tautomere Formel zu erklären, eine Erwägung, die auch wir bei unseren Verbindungen gemacht haben, mit der aber die Jodalkylatbildung der α-Amido-β-arylsulfonchinoline im Widerspruch steht. Daß tatsächlich im α-Aminopyridin die tautomere Struktur anzunehmen ist, wird gleichfalls durch eine neuere Arbeit bewiesen. Es ist nämlich L. Schmid und Bangler[2]) gelungen, die Anwesenheit zweier Imidogruppen im α-Aminopyridin dadurch zu beweisen, daß sie von genannter Verbindung durch Einwirkung von ω-Bromacetophenon zu einem Phenylpyrimidazol gelangten. Der negative Ausfall der Jodalkylatbildung bei den o-Methoxy-α-amido-β-arylsulfonchinolinen ist aber entschieden nicht allein durch die tautomere Strukturformel zu erklären, dürfte vielmehr auf die o-ständige OCH_3-Gruppe zurückgeführt werden müssen, da diese Gruppe auch bei anderen Umsetzungen bei analogen Chinolinderivaten sich störend erwiesen hat. Zu dieser Unmöglichkeit der Jodalkylatbildung steht aber im überraschenden Gegensatz die leichte Salzbildung, die für Chlorhydrate, Nitrate und Sulfate bewiesen ist. In diesen Salzen handelt es sich um mehr oder weniger leicht hydrolytisch spaltbare Anlagerungsprodukte von einem Molekül einer ein- bzw. zweibasischen Säure an die Chinolinbase. Für die sauren Sulfate ist ihre eigenartige Darstellungsweise bemerkenswert, man löst die Base in konzentrierter Schwefelsäure und erhält dann durch nachträglichen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure das gut krystallisierende Sulfat, das zwar hydrolytisch leicht spaltbar,

[1]) Ber. **59**, 1209 (1926).
[2]) Ber. **59** 1360 (1926).

dafür aber im Gegensatz zu den Chlorhydraten und Nitraten bedeutend hitzebeständiger ist. Die von J. Tröger und A. Ungar[1]) bei den α-Amido-β-arylsulfonchinolinen beobachtete, bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure erfolgende Abspaltung der α-ständigen Amidogruppe und der β-ständigen RSO_2-Gruppe unter Bildung von RSH, NH_3 und Py-Tetrahydrochinolin, fand ein Analogon in der reduzierenden Spaltung der o-Methoxy-α-amido-β-arylsulfonchinoline. Auch bei diesen Verbindungen werden α-ständiges NH_2 und β-ständiges RSO_2 abgespalten und wird gleichfalls nur der Pyridinkern hydriert, da, sofern der Benzolkern einen Substituenten enthält, eine gleichzeitige Hydrierung des letzteren nicht erfolgen kann, wie dies aus den Versuchsreihen von J. v. Braun, W. Gmelin und A. Schultheiß[2]) zu schließen ist.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure sind ferner die o-Methoxy-α-amido-β-arylsulfonchinoline in die bisher noch un-



bekannten o-Methoxy-β-arylsulfoncarbostyrile (Formel II) übergeführt worden. Diese Verbindungen, gleichfalls der reduzierenden Spaltung unterworfen, gaben einerseits die aus den RSO_2-Gruppen stammenden Thiophenolderivate, nicht aber das mit Wasserdampf flüchtige o-Methoxy-Py-tetrahydrochinolin, ein Beweis, daß das α-ständige OH nicht durch H ersetzt sein kann. Leider ist es uns nicht gelungen, ein hydriertes Carbostyrilderivat zu fassen, doch ist nach den Versuchen von J. Tröger und A. Ungar (a. a. O.) anzunehmen, daß das bei der reduzierenden Spaltung zunächst auftretende 2-Oxy-8-methoxychinolin kaum oder schwierig sich reduzieren läßt, da nach Literaturangaben schon Carbostyril gegen saure Reduktion sich indifferent erweist. Auch bei der elektrolytischen Reduktion nach Tafel[3]) konnte nach den Versuchen von J. Tröger und A. Ungar (a. a. O.) das Carbostyril nicht hydriert werden und

[1]) Dies. Journ. [2] **112**, 243 (1925).
[2]) Ber. **56**, 1338 (1923).
[3]) Ber. **33**, 2209 (1900).

nur das Hydrocarbostyril (Schmp. 163°) vermochten genannte Autoren bei ihren Versuchen in geringer Menge zu isolieren. Natriumamalgam, welches nach P. Friedländer und F. Müller[1]) allein das Carbostyril zu Hydrocarbostyril zu reduzieren vermag, ließ sich deshalb an Stelle von Zinn und Salzsäure nicht für unsere Reduktionsversuche verwenden, da nach J. Tröger und G. Pahle[2]) mit diesem Reagens die Abspaltung des β-ständigen RSO_2 nicht gelingt. Sowohl bei den α-Amino-o-methoxy-β-arylsulfonchinolinen als auch bei den o-Methoxy-β-arylsulfoncarbostyrilen sind bei den Reduktionsversuchen die Mengen der auftretenden Thiophenolderivate dadurch quantitativ ermittelt worden, daß man diese mit Wasserdampf abbläst, in Alkali mit Jod zu den entsprechenden Disulfiden oxydiert und letztere zur Wägung bringt. Es wurden im ersteren Falle 74,8—79,2%, im zweiten Falle 75,2—80% der theoretischen Ausbeute erhalten. Weitere Reduktionsversuche erstreckten sich auf die aus den Carbostyrilderivaten bereiteten α-Chlor-o-methoxy-β-arylsulfonchinoline, die, wie zu erwarten war, neben dem Thiophenolderivat das Py-Tetrahydro-o-methoxychinolin ergaben. In den genannten Chlorverbindungen gelang es nicht, das Chlor durch Einwirkung von sulfinsaurem Salz gegen SO_2R zu ersetzen. Selbst 8tägiges Erhitzen im Wasserbade und höheres Erhitzen im Ölbade vermochte diese Reaktion nicht herbeizuführen. Desgleichen mißlang ein Ersatz des Chlor gegen SR bei Einwirkung von Mercaptiden. Da nun nach J. Tröger und W. Meinecke[3]) sowohl am α-Chlorchinolin als auch an den α-Chlor-β-arylsulfonchinolinen derartige Umsetzungen erzielt werden konnten, so hat es den Anschein, als wenn bei unseren Versuchen das o-ständige OCH_3 störend wirkt. Daß aber das α-ständige Chlor nicht ganz indifferent ist, lehren Umsetzungen mit Anilin und mit KSH, die zu Phenylaminoderivaten und zu Thiocarbostyrilderivaten führten. Reduktionsversuche mit diesen Verbindungen gaben neben den Thiophenolderivaten und Py-Tetrahydro-o-methoxychinolin einerseits Anilin, andererseits H_2S, ein Zeichen, daß in den Thiocarbostyrilderivaten die

[1]) Ber. **20**, 2009 (1887).
[2]) Dies. Journ. [2] **112**, 221 (1925).
[3]) Daselbst [2] **106**, 203 (1923).

SH-Gruppe viel lockerer sitzen muß als OH in den entsprechenden Carbostyrilen.

Experimenteller Teil

Die nachstehend berücksichtigten α-Amido-β-arylsulfon-o-methoxychinoline wurden nach J. Tröger und H. Fromm (a. a. O.) aus Arylsulfonacetonitrilen und 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd bereitet. Die Darstellung der genannten Nitrile erfolgte aus Monochloracetonitril und sulfinsaurem Salz[1]), diejenige des genannten Aldehyds nach J. Tröger und E. Dunker.[2])

α-Amido-β-benzolsulfon-o-methoxychinolin, $C_{16}H_{14}N_2SO_3$ (vergl. Formel I), aus Benzolsulfonacetonitril und 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd in kanariengelben, bei 243 bis 244° schmelzenden Nadeln erhalten.

Chlorhydrat, $C_{16}H_{14}N_2SO_3.HCl$. Versetzt man die Lösung der Base in heißer konzentrierter Salzsäure mit dem gleichen Volumen Wasser und bringt die entstandene Fällung durch Erwärmen wieder in Lösung, so scheidet sich das Salz beim Erkalten der Lösung in gelblich weißen Nadeln aus. Zwecks Bestimmung der angelagerten Salzsäure digeriert man das Salz mit wäßrigem Ammoniak und fällt im Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mittels Silbernitrat.

0,0726 g gaben 0,0294 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	10,4	10,3 %.

Bei 105° war nur eine geringe Gewichtsabnahme bei dem trockenen Salze festzustellen, bei 120° betrug sie 9,12 %.

Nitrat, $C_{16}H_{14}N_2SO_3.HNO_3$, aus der heißen Lösung der Base in konzentrierter Salpetersäure scheidet sich dieses Salz beim Erkalten der Lösung in langen, schwachgelben, filzigen Nadeln aus, die bei 105° einen Verlust von 6 %, bei 120° einen solchen von 15,2 % zeigten. Es ist bei dieser Temperatur fast alle angelagerte HNO_3 (Theorie 16,7 %) abgespalten.

0,1003 g des lufttrockenen Salzes gaben 9,85 ccm N bei 21° und 762 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,14	11,43 %.

[1]) Dies. Journ. [2] 71, 221 und 236 (1905).
[2]) Daselbst [2] 111, 207 (1925).

Saures Sulfat, $C_{16}H_{14}N_2SO_3.H_2SO_4$, aus der Lösung der Base in heißer konzentrierter Schwefelsäure nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in feinen, langen, gelblichweißen Nadeln gewonnen. Man darf nur wenig verdünnte Säure zufügen, da bei zu großer Verdünnung infolge hydrolytischer Spaltung sonst die freie Base zurückerhalten wird. Die angelagerte H_2SO_4 bestimmt man am besten in der ammoniakalischen Digestion des lufttrockenen Salzes. Bei 140° war das Salz noch beständig.

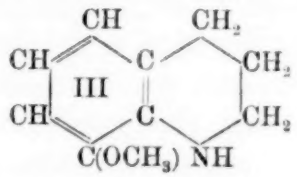
0,0835 g gaben 0,0477 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Angelagerte H_2SO_4	23,79	24,01 %

Versuche zur Bereitung eines Jodmethylates des α-Amido-β-benzolsulfon-o-methoxychinolins scheiterten vollkommen, sowohl beim mehrtägigen Erhitzen der Base mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung im Wasserbade als auch im Ölbade bei 180°. Bei Aufarbeitung des Rohrinhaltes konnte nur das Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden. Ferner gelang es nicht, wie es bei den α-Amido-β-arylsulfonchinolinen möglich ist, in der NH_2-Gruppe die beiden H-Atome durch Benzyl- bzw. Methylgruppen zu ersetzen, indem man Benzylchlorid bzw. Jodmethyl und Alkoholat einwirken läßt.

Die Reduktion des α-Amido-β-benzolsulfon-o-methoxychinolins erfolgte in einer Lösung der Base in einem Gemisch von rauchender und konzentrierter Salzsäure mit einem sehr reaktionsfähigen blattähnlichen Zinn. Man erhitzt das Gemisch im Kolben über freier Flamme und treibt durch gleichzeitig eingeleiteten Wasserdampf das sehr rasch sich bildende Thiophenol ab. Bei Anwendung von 0,25 g Base ist etwa nach 40 Minuten die Reduktion vollendet. Das Destillat (etwa 500 ccm) äthert man aus, entzieht der ätherischen Ausschüttelung mit NaOH das Thiophenol und oxydiert letzteres durch Eintragen von fein gepulvertem Jod in die alkalische Lösung desselben. Nach dem Verdünnen mit Wasser und mehrstündigem Stehen sammelt man das gebildete Phenyldisulfid $(C_6H_5S)_2$ im Glasgoochetiegel, trocknet es bis zur Gewichtskonstanz, wägt es und prüft am Schmp. 60—61° das Disulfid auf seine Reinheit. Die Ausbeute an Disulfid

betrug 75,6% der Theorie. Neben dem Thiophenol wird als zweites Spaltungsprodukt bei der Reduktion das Tetrahydro-o-methoxychinolin (Formel III) erhalten, das man nach dem



Alkalisieren der Reduktionsflüssigkeit mit Wasserdampf als dickes Öl abblasen kann. Aufnahme des Öles in Äther und Einleiten von HCl-Gas in die gut getrocknete ätherische Lösung gibt das Chlorhydrat des Tetrahydro-o-methoxychinolins, $C_{10}H_{13}NO.HCl$, weiße, dicke Prismen, die bei 220° unter Zersetzung schmolzen. Mit Eisenchlorid gibt die wäßrige Lösung die für hydrierte Chinolinderivate charakteristische Rotfärbung.

I. 0,0996 g gaben 0,0716 g AgCl.
II. 0,1034 g „ 6,2 ccm N bei 18° und 762 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	
Cl	17,76	17,78	—	%
N	7,02	—	7,05	„

Benzoylverbindung des Tetrahydro-o-methoxychinolins, $C_{17}H_{17}NO_2 = (OCH_3)C_9H_9N.COC_6H_5$. Diese aus dem vorgenannten Chlorhydrate beim Schütteln mit Natronlauge und Benzoylchlorid gewonnene Verbindung ist ein Beweis dafür, daß die Hydrierung im Pyridinkern erfolgt ist. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert die Benzoylverbindung in farblosen Prismen vom Schmp. 136°.

I. 0,1010 g gaben 0,2822 g CO_2 und 0,0604 g H_2O.
II. 0,0989 g „ 4,5 ccm N bei 20° und 761 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	
C	76,36	76,2	—	%
H	6,41	6,64	—	„
N	5,24	—	5,3	„

Verseifen der Benzoylverbindung mit Salzsäure im Rohr bei 130° gab das Py-Tetrahydro-o-methoxychinolin zurück, das nach dem Abblasen aus alkalischer Lösung in der schon be-

schriebenen Weise ins Chlorhydrat verwandelt und als solches identifiziert wurde. Daß die Reduktion nur am Pyridin- und nicht auch gleichzeitig am Benzolkern stattgefunden hatte, war, da der Benzolkern einen Substituenten enthält, zu erwarten, konnte aber einwandfrei bewiesen werden. Wäre nämlich die Reduktion auch am Benzolkern erfolgt, so hätte dieses Produkt, weil es nur N und kein NH im nicht hydrierten Pyridinkern enthält, keine Benzoylverbindung geben können und das alkalische Filtrat von der Benzoylierung hätte beim Abblasen mit Wasserdampf den im Benzolkern hydrierten Anteil des Chinolinderivates liefern müssen. Dieser Versuch aber fiel negativ aus, das Destillat war völlig klar und mit Äther konnte ihm nichts entzogen werden.

β-Benzolsulfon-o-methoxycarbostyril, $C_{16}H_{13}NSO_4$ (Formel II), zur Lösung des α-Amido-β-benzolsulfon-o-methoxychinolins in wenig Eisessig gibt man etwas mehr als die berechnete Menge einer wäßrigen Natriumnitritlösung und erwärmt auf dem Wasserbade. Bereits nach halbstündigem Erhitzen erfolgte die Abscheidung eines gelblichweißen krystallinischen Produktes, das zwecks Reinigung nach dem Sammeln nur mit Alkohol nachgewaschen zu werden braucht. Das Carbostyrilderivat bildet gelblichweiße, lange, balkenförmige Prismen vom Schmp. 250°, ist in Salzsäure unlöslich, in Alkohol schwer, in Eisessig etwas leichter löslich.

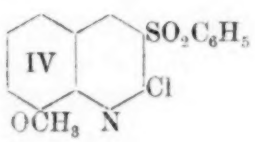
I. 0,1108 g gaben 4,4 ccm N bei 20° und 754 mm.
II. 0,1072 g „ 0,2387 g CO_2 und 0,0412 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	60,92	—	60,73 %
H	4,15	—	4,27 „
N	4,44	4,59	— „

Die Reduktion des β-Benzolsulfon-o-methoxycarbostyrils, die infolge der Schwerlöslichkeit des Carbostyrils in konzentrierter Salzsäure trotz wiederholten Zusatzes von rauchender Salzsäure lange Zeit in Anspruch nahm, gab aus saurer Lösung ein Destillat, in dem in der schon geschilderten Weise 75,2% Thiophenol als Phenyldisulfid nachgewiesen werden konnten. Das zweite Spaltungsprodukt, in dem es sich entweder um ein 2-Oxy-8-methoxychinolin oder

ein Hydrierungsprodukt dieser Verbindung handeln mußte, konnte nicht gefaßt werden, weder durch Wasserdampfdestillation noch durch Ausschütteln der alkalisch gemachten Reduktionsflüssigkeit mit Äther bzw. Chloroform, noch durch Abdampfen der entzinnten Lösung. Bei einem anderen Reduktionsversuche, bei dem das in Eisessig gelöste Carbostyrilderivat mit Zinkstaub nach Zusatz von Salzsäure reduziert wurde, vollzog sich die Reduktion schneller, doch auch in dieser Versuchsreihe wollte in keiner Weise es gelingen, das zweite Spaltungsstück nachzuweisen, selbst eine Ätherextraktion des getrockneten Zinkhydroxydniederschlages, der nach dem Alkalisieren der sauren Reduktionsflüssigkeit resultierte, im Soxhletapparate führte nicht zum Ziele. Soviel lehren aber immerhin diese negativ verlaufenen Versuche, daß die α-ständige OH-Gruppe bei der Reduktion intakt geblieben sein muß, denn wäre sie analog wie es bei SH möglich ist, abgespalten worden, dann hätte ein Tetrahydro-o-methoxychinolin resultieren müssen und dies wäre aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf flüchtig gewesen.

α-Chlor-β-benzolsulfon-o-methoxychinolin, $C_{16}H_{12}NSO_3Cl$ (Formel IV), entsteht aus dem β-Benzolsulfon-



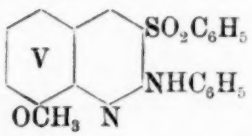
o-methoxycarbostyril, wenn man dieses mit etwas mehr als der berechneten Menge PCl_5 und wenig $POCl_3$ im Kölbchen mit Steigrohr im Ölbade auf 150° erhitzt. Unter lebhafter HCl-Entwicklung erfolgte nach etwa 2 Stunden vollkommene Verflüssigung des Reaktionsproduktes. Man beseitigt nunmehr das Steigrohr und verjagt durch weiteres Erhitzen das gebildete $POCl_3$, wobei man schließlich zu einer festen, zunächst geschmolzenen Masse gelangt, die man nach dem Erkalten mit wenig Wasser digeriert. Das Produkt wurde hierbei anfangs klebrig, allmählich aber wieder fest. Aus Alkohol krystallisiert es in weißen stark, lichtbrechenden rhombischen Blättchen, die bei 195° schmelzen, in Alkohol schwer, in Eisessig hingegen leicht löslich sind.

0,1102 g gaben 0,2320 g CO_2, 0,0377 g H_2O und 0,0469 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
C	57,54	57,41 %
H	3,62	3,8 „
Cl	10,62	10,52 „

Die Reduktion des α-Chlor-β-benzolsulfon-o-methoxychinolins, in wenig Eisessig gelöst, mit Zinn und Salzsäure gab beim Abblasen mit Wasserdampf das Thiophenol, das in bekannter Weise als Phenyldisulfid (Schmp. 60—61°) identifiziert wurde. Der Destillationsrückstand gab dann nach dem Alkalisieren das mit Wasserdampf flüchtige Py-Tetrahydro-o-methoxychinolin, dessen krystallinisches Chlorhydrat den Schmp. 220° zeigte.

α-Phenylamido-β-benzolsulfon-o-methoxychinolin, $C_{22}H_{18}N_2SO_3$ (Formel V), wird aus dem α-Chlor-β-benzol-



sulfon-o-methoxychinolin erhalten, wenn man dieses mit etwas mehr als der berechneten Menge Anilin und wenig Alkohol im Rohr etwa 5 Stunden auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten bildet der Rohrinhalt eine citronengelbe krystallinische Masse, die, scharf abgesaugt, sich als chlorfrei erwies. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet das Produkt feine gelbe Nadeln vom Schmp. 185°, die in Eisessig leicht, in Alkohol schwer löslich sind.

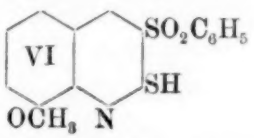
I. 0,1201 g gaben 0,2969 g CO_2 und 0,0519 g H_2O.
II. 0,1005 g „ 6,4 ccm N bei 23° und 757 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	Gefunden: II.
C	67,65	67,41	— %
H	4,64	4,8	— „
N	7,18	—	7,31 „

Die Reduktion des α-Phenylamido-β-benzolsulfon-o-methoxychinolins, die in der üblichen Weise ausgeführt wurde, gab als Destillat aus saurer Lösung das Thiophenol, aus alkalischer Lösung ein Gemisch von Py-Tetrahydro-o-methoxychinolin und Anilin, die beide als milchig öliges Destillat übergingen. Während der Nachweis des Tetrahydro-o-meth-

oxychinolins mit Eisenchlorid eine starke Reaktion gab, mißlang uns anfangs der Nachweis des Anilins mittels Chlorkalklösung. Es gelingt jedoch auch dieser Nachweis sehr gut, wenn man nicht so lange mit Wasserdampf abbläst, bis man ein klares Destillat erhält, sondern, wenn man die ersten öligen Anteile des Destillates zu dieser Prüfung verwendet. In diesem milchig trüben Destillat gelingt der Nachweis beider Basen sehr gut nebeneinander.

β-Benzolsulfon-o-methoxythiocarbostyril, $C_{16}H_{13}NS_2O_3$ (Formel VI), entsteht, wenn man *α*-Chlor-*β*-benzol-



sulfon-o-methoxychinolin mit der äquivalenten Menge einer alkoholischen KSH-Lösung im Rohr 5 Stunden im Ölbade auf 130° erhitzt. Der nach dem Erkalten eine feste gelbe Masse bildende Rohrinhalt wurde mit Wasser gut ausgewaschen, bis er chlorfrei war, und dann aus Alkohol krystallisiert. Man gewinnt so lange, feine gelbe Nadeln vom Schmp. 183°, die in Alkohol ziemlich schwer, in wäßrigem Alkali ebenfalls wenig, in alkoholischem Kali und Eisessig aber leicht löslich sind.

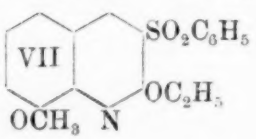
0,1104 g gaben 0,2335 g CO_2, 0,0407 g H_2O und 0,1544 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	57,96	57,68 %
H	3,95	4,09 „
S	19,36	19,2 „

Die Reduktion des *β*-Benzolsulfon-o-methoxythiocarbostyrils geschah mit Zinn und Salzsäure in der üblichen Weise. Aus der sauren Reduktionsflüssigkeit wurde das Thiophenol, aus dem alkalisch gemachten Destillationsrückstand das Py-Tetrahydro-o-methoxychinolin mit Wasserdampf abgeblasen. Mittels der Eisenchloridreaktion und durch den Schmp. 220° des Chlorhydrats konnte die Base identifiziert werden. Es war somit die *α*-ständige SH-Gruppe als H_2S abgespalten und letzterer mit dem gleichzeitig gebildeten Thiophenol aus saurer Lösung übergetrieben worden.

In dem *α*-Chlor-*β*-benzolsulfon-o-methoxychinolin das Chloratom durch SO_2R oder SR zu ersetzen, gelang nicht, wiewohl

doch analoge Chinolinderivate, in denen das o-ständige OCH_3 fehlt, diese Umsetzung geben. Sowohl 8tägiges Erhitzen der genannten Chlorverbindung mit benzolsulfinsaurem Salz und wenig Alkohol sowie auch 1tägiges Erhitzen der Komponenten im Ölbade auf 180° gab die nicht in Reaktion getretenen Ausgangsmaterialien zurück. Als die genannte Chlorverbindung in absolut alkoholischer Lösung mit p-Thiokresol und Natriumäthylat 8 Tage im Rohr im Wasserbade erhitzt worden war, konnte bei Aufarbeitung des Rohrinhalts zwar ein chlorfreies Produkt erhalten werden, doch schien es sich in diesem Körper, soweit man aus dessen vorläufiger Analyse schließen kann, nicht um den gewünschten p-Tolyläther des Thiocarbostyrilderivats, sondern um das Derivat eines Carbostyriläthers zu handeln, d. h. es hat nicht C_7H_7SNa, sondern C_2H_5ONa mit der Chlorverbindung reagiert; es wäre somit der *β*-Benzolsulfon-o-methoxycarbostyriläthyläther, $C_{18}H_{17}NSO_4$ (Formel VII),



entstanden. Diese Verbinduug bildet rhombische, bei 191° schmelzende Blättchen.

0,0621 g gaben 0,0409 g $BaSO_4$.

Für einen Thiocarbostyril-p-tolyläther würde S = 15,2, für einen Carbostyriläther S = 9,34% verlangen. Die angeführte Analyse gab S = 9,04%.

α-Amido-*β*(p)-toluolsulfon-o-methoxychinolin, $C_{17}H_{16}N_2SO_3$. Orangefarbene, bei 256—257° schmelzende Nadeln.

Chlorhydrat, $C_{17}H_{16}N_2SO_3 . HCl$, analog dem Chlorhydrat der entsprechenden Benzolsulfonverbindung bereitet, bildet es feine gelblichweiße Nadeln, die bereits bei 105° 9,36% an Gewicht verlieren.

0,1016 g gaben 0,0395 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	10,00	9,85%

Nitrat, $C_{17}H_{16}N_2SO_3 . HNO_3$, aus einer heißen Lösung in konzentrierter Salpetersäure in büschelförmigen weißen Nadeln

erhalten, verlor es bei 105° schon 15,9% seines Gewichts und zersetzte sich bei höherer Temperatur unter Bräunung.

0,1008 g gaben 9,7 ccm N bei 22° und 751 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,74	11,00 %

Saures Sulfat, $C_{17}H_{16}N_2SO_3 . H_2SO_4$, in der bekannten Weise bereitet, bildet es feine gelblichweiße, bei 140° beständige Nadeln.

0,0879 g gaben 0,0487 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Angelagerte H_2SO_4	23,00	23,27 %

Selbst beim 2 tägigen Erhitzen der Base mit Jodmethyl im Rohr auf 180° gelang die Bildung eines Jodmethylats nicht. Die Reduktion der Amidobase geschah, wie schon beschrieben, ergab neben p-Thiokresol (Ausbeute 77,3%) Ammoniak und Py-Tetrahydro-o-methoxychinolin, die in der üblichen Weise identifiziert wurden.

β(p)-Toluolsulfon-o-methoxycarbostyril, $C_{17}H_{15}NSO_4$, gelblichweiße, an beiden Enden zugespitzte Nadeln vom Schmp. 262°.

I. 0,1091 g gaben 0,2473 g CO_2 und 0,0454 g H_2O.
II. 0,1103 g „ 4,2 ccm N bei 18° und 757 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	Gefunden: II.
C	61,97	61,82	— %
H	4,59	4,62	— „
N	4,25	—	4,45 „

Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure gab 77,6% des p-Thiokresols, der zweite bei der Spaltung entstehende Bestandteil, das Carbostyrilderivat, konnte auch hier nicht isoliert werden.

α-Chlor-*β*(p)-toluolsulfon-o-methoxychinolin, $C_{17}H_{14}NSO_3Cl$, aus dem Carbostyrilderivat mit PCl_5 und $POCl_3$ erhalten, bildet es, aus Alkohol krystallisiert, büschelförmig angeordnete, bei 197° schmelzende Nadeln.

0,1038 g gaben 0,2239 g CO_2, 0,0384 g H_2O und 0,0433 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
C	58,68	58,83 %
H	4,05	4,11 „
Cl	10,2	10,32 „

α-Phenylamido-β(p)-toluolsulfon-o-methoxychinolin, $C_{23}H_{20}N_2SO_3$. Aus vorgenannter Chlorverbindung beim 5stündigen Erhitzen mit Anilin im Rohr gebildet, wird es nach dem Krystallisieren aus Alkohol in langen citronengelben, bei 187° schmelzenden Nadeln erhalten, die in Alkohol schwer, in Eisessig leicht löslich sind.

0,1013 g gaben 5,8 ccm N bei 19° und 762 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,93	6,71 %

Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure wurde aus saurer Lösung p-Tolylsulfhydrat abgeblasen, während aus dem alkalisch gemachten Destillationsrückstande mit Wasserdampf sowohl Anilin als auch Py-Tetrahydro-o-methoxychinolin übergetrieben werden konnte. Anilin wurde durch die Chlorkalkreaktion, das hydrierte Chinolinderivat durch die Eisenchloridreaktion erkannt.

β(p)-Toluolsulfon-o-methoxythiocarbostyril, $C_{17}H_{15}NS_2O_3$, aus der Chlorverbindung mit alkoholischem KSH bereitet, krystallisiert es aus Alkohol in langen gelben, bei 186° schmelzenden Nadeln; die in Alkohol und wäßrigem Alkali schwer, in alkoholischem Kali und in Eisessig löslich sind.

0,0850 g gaben 0,1834 g CO_2, 0,0343 g H_2O und 0,1140 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	59,08	58,84 %
H	4,37	4,48 „
S	18,57	18,42 „

Die Reduktion dieser Verbindung gab p-Thiokresol, H_2S und Py-Tetrahydro-o-methoxychinolin, die in bekannter Weise nachgewiesen wurden.

α-Amido-β(p)-chlorbenzolsulfon-o-methoxychinolin, $C_{16}H_{13}N_2SO_3Cl$. Orangefarbene, bei 266° schmelzende Nadeln.

Chlorhydrat, $C_{16}H_{13}N_2SO_3Cl.HCl$, analog den anderen Chlorhydraten bereitet, bildet es hellgelbe spitze Nadeln, die bei 105° schon die gesamte HCl abgeben.

0,1014 g gaben 0,0369 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	9,47	9,25 %

Nitrat, $C_{16}H_{13}N_2SO_3Cl.HNO_3$, zarte hellgelbe, filzige Nadeln aus der Lösung der Base in konzentrierter Salpetersäure.

0,0996 g gaben 9,05 ccm N bei 24° und 760 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,2	10,44 %

Bei 105° trat ein Gewichtsverlust von etwa 15% (angelagerte HNO_3 = 15,3% ein), bei 130° betrug der abermalige Gewichtsverlust noch weitere 4% und war mit einer starken Bräunung verbunden.

Saures Sulfat, $C_{16}H_{13}N_2SO_3Cl.H_2SO_4$, kleine, büschelförmige, gelblichweiße Nadeln, die bei 140° hitzebeständig sich erwiesen.

0,1008 g gaben 0,0524 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Angelagerte H_2SO_4	21,96	21,83 %

Die Reduktion der freien Base mit Zinn und Salzsäure gab neben NH_3 und Py-Tetrahydro-o-methoxychinolin 74,8% p-Chlorthiophenol, das nach der Oxydation mit Jod in alkalischer Lösung durch sein bei 71° schmelzendes Disulfid $(ClC_6H_4S)_2$ nachgewiesen wurde.

β(p)-Chlorbenzolsulfon-c-methoxycarbostyril, $C_{16}H_{12}NSO_4Cl$, feine hellgelbe Nadeln, Schmp. 275°, schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Eisessig, unlöslich in Salzsäure.

0,0430 g gaben 0,0864 g CO_2, 0,0145 g H_2O und 0,0173 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
C	54,91	54,8 %
H	3,46	3,74 „
Cl	10,14	9,95 „

Bei der Reduktion betrug die Ausbeute an p-Chlorbenzolsulfhydrat, das als Disulfid bestimmt wurde, 77,3%, die Isolierung eines hydrierten Carbostyrilderivats gelang jedoch nicht.

α-Chlor-β(p)-chlorbenzolsulfon-o-methoxychinolin, $C_{16}H_{11}NSO_3Cl_2$, aus dem Carbostyrilderivat mit PCl_5 und $POCl_3$ gewonnen, bildet es, aus Alkohol krystallisiert, feine weiße bei 212° schmelzende Nadeln.

0,1007 g gaben 0,1921 g CO_2, 0,0289 g H_2O und 0,0779 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
C	52,16	52,02 %
H	3,01	3,18 „
Cl	19,26	19,13 „

Die Reduktion wurde an dieser Verbindung nicht durchgeführt, da anzunehmen war, daß sie sich analog den früher besprochenen Chlorverbindungen verhalten würde.

α-Amido-β(p)-brombenzolsulfon-o-methoxychinolin, $C_{16}H_{13}N_2SO_3Br$, zarte kanariengelbe, bei 281° schmelzende Nadeln.

Chlorhydrat, $C_{16}H_{13}N_2SO_3Br.HCl$, aus heißer konzentrierter Salzsäure in kurzen abgestumpften Nadeln erhalten, die bei 105° 8,15 %, d. h. ihre Salzsäure ganz verlieren.

0,0987 g gaben 0,0323 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	8,49	8,32 %

Nitrat, $C_{16}H_{13}N_2SO_3Br.HNO_3$, zarte hellgelbe Nadeln, die bei 105° 5,3 %, bei 140° 5,7 % Gewichtsverlust ohne Bräunung zeigen. Ein Gesamt-HNO_3-Verlust würde 13,81 % verlangen. Dieses Nitrat erwies sich daher als etwas beständiger als die anderen bisher beschriebenen Nitrate.

0,1050 g gaben 8,65 ccm N bei 22° und 757 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	9,21	9,49 %

Saures Sulfat, $C_{16}H_{13}N_2SO_3Br.H_2SO_4$, lange, kräftige, gelblichweiße Nadeln, die bei 140° nichts verlieren.

0,1170 g gaben 0,0562 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Angelagerte H_2SO_4	19,96	20,17 %

Die Reduktion der Amidobase gab neben NH_3 und Py-Tetrahydro-o-methoxychinolin 78,3 % p-Brombenzolsulfhydrat, das durch das bei 93,5° schmelzende p-Bromphenyldisulfid identifiziert wurde.

β(p)-Brombenzolsulfon-o-methoxycarbostyril, $C_{16}H_{12}NSO_4Br$, gelblichweiße, büschelförmige Nadeln vom Schmp. 262°, die unlöslich in Salzsäure, schwer löslich in Alkohol und leichter löslich in Eisessig sich erwiesen.

0,1072 g gaben 0,1924 g CO_2, 0,0314 g H_2O und 0,0507 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
C	48,71	48,95 %
H	3,07	3,25 „
Br	20,28	20,12 „

Die Reduktion ergab 76,5 % p-Brombenzolsulfhydrat, das Carbostyrilderivat bzw. sein Hydrierungsprodukt konnte nicht isoliert werden.

α-Amido-*β*(o)-anisolsulfon-o-methoxychinolin, $C_{17}H_{16}N_2SO_4$. Rhombische, bei 260° schmelzende Tafeln.

Chlorhydrat, $C_{17}H_{16}N_2SO_4 . HCl$, kleine hellgelbe, balkenförmige Krystalle, die bei 105° bereits die gesamte Säure verloren.

0,1017 gaben 0,0376 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	9,58	9,4 %

Nitrat, $C_{17}H_{16}N_2SO_4 . HNO_3$, gelblichweise, drusenförmig angeordnete Nadeln, die bei 120° unter Braunfärbung bereits 16 % an Gewicht verloren und bei höherer Temperatur noch weiter sich zersetzten.

0,1039 g gaben 9,5 ccm N bei 22° und 755 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,31	10,48 %

Saures Sulfat, $C_{17}H_{16}N_2SO_4 . H_2SO_4$, kleine, schwach gelb gefärbte Nadeln, die bei 140° keinen Gewichtsverlust ergaben.

0,1093 g gaben 0,0583 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Angelagerte H_2SO_4	22,17	22,45 %

Die Reduktion der Amidobase gab neben NH_3 und Py-Tetrahydro-o-methoxychinolin 75,8 % o-Anisolsulfhydrat, das durch sein bei 119° schmelzendes Disulfid identifiziert wurde.

β(o)-Anisolsulfon-o-methoxycarbostyril, $C_{17}H_{15}NSO_5$. Aus der Amidobase mittels salpetriger Säure gewonnen, bildet es vierkantige, gelblichweiße Stäbchen vom Schmp. 237°. In Salzsäure ist die Verbindung unlöslich, in Alkohol schwer, in Eisessig leichter löslich.

0,0528 g gaben 0,1146 g CO_2 und 0,0210 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	59,09	59,19 %
H	4,38	4,41 „

Die Reduktion des Carbostyrilderivates ergab 79,8 % o-Anisolsulfhydrat, während das zweite Spaltungsprodukt nicht zu isolieren war.

α-Chlor-*β*(o)-anisolsulfon-o-methoxychinolin, $C_{17}H_{14}NSO_4Cl$. Die Umsetzung des vorgenannten Carbostyrilderivates in dieses Chlorprodukt vollzog sich leicht mit PCl_5 und $POCl_3$. Weiße, rhombische, bei 188° schmelzende Krystalle, aus Alkohol.

0,0998 g gaben 0,2060 g CO_2, 0,0334 g H_2O und 0,0388 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
C	56,1	56,25 %
H	3,88	3,71 „
Cl	9,75	9,61 „

Bei dieser und der folgenden Verbindung wurden die Reduktionsversuche unterlassen.

α-Phenylamido-*β*(o)-anisolsulfon-o-methoxychinolin, $C_{23}H_{20}N_2SO_4$, aus der Chlorverbindung mit Anilin im Rohr bei 130° bereitet, liefert es nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol gut ausgebildete, lange gelbe, bei 184° schmelzende Nadeln, die in Eisessig leicht, in Alkohol dagegen schwer löslich sind.

0,1071 g gaben 6,2 ccm N bei 18° und 759 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,66	6,78 %

β(o)-Anisolsulfon-o-methoxythiocarbostyril, $C_{17}H_{15}NS_2O_4$, aus der Chlorverbindung mit alkoholischem KSH in der schon besprochenen Weise bereitet und aus Alkohol krystallisiert, bildet es gelbe rhombische, stark lichtbrechende Blättchen vom Schmp. 189°. Dieselben sind in Alkohol und in wäßrigem Alkali schwer, in Eisessig und alkoholischem Alkali leicht löslich.

0,1039 g gaben 0,2141 g CO_2, 0,0402 g H_2O und 0,1332 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	56,46	56,2 %
H	4,18	4,29 „
S	17,75	17,60 „

α-Amido-*β*(p)-phenetolsulfon-o-methoxychinolin, $C_{18}H_{18}N_2SO_4$. Gelbe, büschelförmig angeordnete, bei 273° schmelzende Nadeln.

Chlorhydrat, $C_{18}H_{18}N_2SO_4.HCl$, gelblichweiße Nadeln, die bei 105° nur geringe Gewichtsabnahme zeigten, bei 120° aber 8,7% an Gewicht verloren.

0,0987 g gaben 0,0354 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	9,24	9,12 %

Nitrat, $C_{18}H_{18}N_2SO_4.HNO_3$, zarte filzige, hellgelbe Nadeln, die bei 105° unter Bräunung 13%, bei höherem Erhitzen mehr als der angelagerten Salpetersäure entspricht, verloren.

0,0994 g gaben 8,5 ccm N bei 19° und 762 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	9,97	10,08 %

Saures Sulfat, $C_{18}H_{18}N_2SO_4.H_2SO_4$, lange, feine gelblichweiße Nadeln, die bei 140° nichts an Gewicht verloren.

0,0975 g gaben 0,0503 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Angelagerte H_2SO_4	21,49	21,6 %

Die Reduktion der freien Base mit Zinn und Salzsäure gab Ammoniak, Py-Tetrahydro-o-methoxychinolin und 79,2% des p-Phenetolsulfhydrates, das durch sein bei 49° schmelzendes Disulfid identifiziert wurde.

β(p)-Phenetolsulfon-o-methoxycarbostyril, $C_{18}H_{17}NSO_5$, hellgelbe zarte, bei 269° schmelzende Nadeln mit derselben Löslichkeit wie die früheren Carbostyrilderivate.

0,0595 g gaben 0,1316 g CO_2 und 0,0251 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,13	60,32 %
H	4,77	4,68 „

Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure gab 80,2% des p-Phenetolsulfhydrates, das in der üblichen Weise bestimmt und identifiziert wurde. Auch in dieser Reihe gelang es nicht, das zweite Spaltungsstück, das Carbostyrilderivat, zu fassen.

α-Chlor-*β*(p)-phenetolsulfon-o-methoxychinolin, $C_{18}H_{16}NSO_4Cl$, weiße flache, bei 174° schmelzende Prismen aus Alkohol.

0,1105 g gaben 0,2308 g CO_2, 0,0429 g H_2O und 0,0424 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
C	57,19	56,96 %
H	4,27	4,31 „
Cl	9,38	9,49 „

Bei den Reduktionsversuchen, die bei den α-Amidoverbindungen und den Carbostyrilderivaten vollständig, bei den Chlor-, Phenylamido- und Sulfhydratverbindungen aber nur an einigen Vertretern durchgeführt wurden, werden alle α-ständigen Gruppen, mit Ausnahme von Hydroxyl, abgespalten und durch H ersetzt, während gleichzeitig eine Abspaltung der β-ständigen RSO_2-Gruppe in Form von RSH erfolgt.

Beiträge zur Kenntnis der o-Chlor- und o-Brombenzolazo-α-naphthalinhydrazinsulfosäure

Von

J. Tröger und **H. Bertram**

(Eingegangen am 17. August 1926)

Zahlreiche Vertreter von Arylazoarylhydrazinsulfosäuren der allgemeinen Formel $RN_2RNH.NHSO_3H$ sind von dem einen von uns in Gemeinschaft mit verschiedenen Mitarbeitern auf direktem und indirektem Wege dargestellt. Auf dem ersteren Wege, d. h. durch Einleiten von SO_2-Gas in eine Aryldiazoniumsalzlösung hat bisher nur die Azobenzolhydrazinsulfosäure und die m-Toluolazo-m-toluol-p-hydrazinsulfosäure oder 2,3′-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfosäure bereitet werden können, während der zweite Weg sich zur Darstellung solcher Vertreter mit gleichen und verschiedenen aromatischen Kernen als brauchbar erwiesen hat und einer allgemeinen Anwendung fähig war. Diese zweite Methode bestand darin, daß man von einem Amidoazokörper ausgeht, diesen diazotiert, das Diazoniumsalz in das stabile Diazosulfonat verwandelt, letzteres mit Schwefelammon reduziert und nach der Reduktion durch Zusatz von Mineralsäure die Hydrazinsulfosäure in Freiheit setzt. Je nach der Natur der aromatischen Kerne, die in diesen Verbindungen am Azostickstoff haften, schwankt die Farbe der Hydrazinsulfosäuren zwischen blutrot, rotbraun, tiefblau oder violett. Die erste halogenhaltige Hydrazinsulfosäure haben J. Tröger und J. Piotrowski[1]) beschrieben. Einige weitere Vertreter mit Cl, Br und NO_2 im aromatischen Kern haben J. Tröger und R. Schäfer[2]) ganz neuerdings gelegentlich einer Untersuchung über die Stabilität gewisser fester Diazoniumsalze darstellen können, doch sind letztgenannte

[1]) Arch. Pharm. **255**, 157 (1907).
[2]) Dies. Journ. [2] **113**, 268 (1926).

Autoren bei der Reduktion der diazosulfosauren Salze auf Schwierigkeiten gestoßen. Das bisher mit gutem Erfolge als Reduktionsmittel benutzte Schwefelammon hat sich in diesem Falle nicht bewährt und wurde durch Zinnchlorür ersetzt. Daß durch den Eintritt vorgenannter Substituenten die Stabilität der entsprechenden Hydrazinsulfosäure sich vermindert, geht sowohl aus der zuletzt zitierten Arbeit sowie auch aus den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit hervor. Ob das Reduktionsmittel die Diazosulfosäure zur Hydrazinsulfosäure reduziert hat, vermag man nur an der Farbe und der Kondensationsfähigkeit zu entscheiden. Wiewohl es bisher noch nie gelungen ist, aus einer der vielen dargestellten Hydrazinsulfosäuren das entsprechende Hydrazin oder ein Salz desselben zu fassen, gelingt die Kondensation mit Aldehyden sehr leicht und liefert sehr charakteristische Hydrazonsalze, aus denen durch Umsetzung mit wäßrigem Ammoniak die freien Hydrazone erhalten werden können. Derartige Hydrazone haben wir aus den neu dargestellten Hydrazinsulfosäuren des o-Chlor- bzw. o-Brombenzolazo-α-naphthylamins bereitet, denn das ist das sicherste Zeichen für eine erfolgte Reduktion, da ein Diazosulfonat mit Aldehyden nicht reagieren kann, die Elementaranalyse aber keinen sicheren Entscheid bieten kann. Die Diazotierung der beiden gemischten Aminoazokörper, von denen verschiedene Derivate dargestellt sind, gelang nur bei Anwendung von Druck und Wärme, führte aber zu gut krystallisierenden Diazoniumsalzen, die sich aus Wasser ohne Zersetzung umkrystallisieren lassen und in trocknem Zustande einige Zeit haltbar sind. Die aus diesen Diazoniumsalzen mit Aminen und Phenolen bereiteten Amino- und Oxytetrazoverbindungen konnten zwar analysenrein, aber nicht krystallinisch erhalten werden. Die diazosulfonsauren Salze sind in Wasser verhältnismäßig schwer löslich, sind sehr fein krystallinisch, schwer filtrierbar und schwer zu verarbeiten. Wie schon erwähnt, eignet sich Schwefelammon nicht als Reduktionsmittel, ebenso Natriumhydrosulfit, mit Zinnchlorür kommt man hingegen bei Vermeidung eines Überschusses zum Ziele. Ist ein solcher vorhanden, so verschwindet die entstandene Hydrazinsulfosäure wieder, indem sie in ein Monaminderivat, ein Diamin, NH_3 und Schwefelsäure aufgespalten wird. Wenn man das

diazosulfosaure Salz in ammoniakalischer Lösung zu lange mit H_2S behandelt, so wird gleichfalls die Hydrazinsulfosäure zersetzt. Da man von festem Diazoniumsalz ausgehen kann, die Umsetzung zum diazosulfosaurem Salze aber quantitativ vor sich geht, so ist es ohne weiteres möglich, die anzuwendende Menge Zinnchlorür nach der Menge des in Arbeit genommenen festen Diazoniumsalzes zu berechnen. Anknüpfend an eine Beobachtung von J. Tröger und R. Schäfer (a. a. O.) haben wir auch das Verhalten der Diazoniumchloride gegen SO_2 geprüft. Durch einen Zufall war es genannten Autoren gelungen, die m-Chlorbenzolazo-, die p-Brombenzolazo- und die 2-Methyl-4-nitrobenzolazo-α-naphthalinhydrazinsulfosäure direkt aus den Diazoniumsalzlösungen der gemischten Aminoazokörper beim Einleiten von SO_2-Gas zu erhalten. Es ist genannten Verfassern bei Wiederholung dieser Versuche, die vermutlich zur Winterszeit zuerst ausgeführt waren, nicht gelungen, dieselben Bedingungen wieder aufzufinden, unter denen die Bildung dieser Hydrazinsulfosäuren möglich ist. Wir haben mit unseren Diazoniumchloriden dasselbe Verfahren geprüft, sind in einem Falle zu einem Sulfon, in einem anderen Falle zu der entsprechenden Diazosulfosäure gelangt, die durch Reduktion mit Zinnchlorür in die Hydrazinsulfosäure übergeführt werden konnte.

Experimenteller Teil

α-Chlorbenzolazo-α-naphthylamin, $C_{16}H_{12}N_3Cl$ = (o)$ClC_6H_4N_2C_{10}H_6NH_2$. Man diazotiert das aus o-Chloranilin frisch bereitete, fein zerriebene Chlorhydrat in der üblichen Weise und läßt die noch kalte filtrierte Diazoniumsalzlösung tropfenweise unter beständigem Rühren in eine auf 35—40° gehaltene alkoholische α-Naphthylaminlösung, in der viel krystallisiertes Natriumacetat suspendiert ist, einfließen. Nach eintägigem Stehen saugt man den Aminoazokörper ab, digeriert ihn zur Entfernung des Natriumacetates mit viel Wasser und krystallisiert nach dem Sammeln und Auswaschen aus verdünntem Alkohol. Man erhält so die Base in prachtvollen goldgelben, an beiden Enden zugespitzten kleinen Nadeln, die meist zu sternförmigen Büscheln vereinigt sind. Sie schmelzen

bei 128—129°, sind in Alkohol ziemlich leicht, in Benzol und Äther mit blutroter Farbe sehr leicht, in Eisessig mit carminroter Farbe löslich, in Wasser und Benzin unlöslich.

I. 0,0683 g gaben 0,1709 g CO_2 und 0,0282 g H_2O.
II. 0,1065 g „ 14 ccm N bei 20° und 749 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	68,19	68,24	— %
H	4,30	4,62	— „
N	14,92	—	15,09 „

Chlorhydrat, $C_{16}H_{12}N_3Cl.HCl$, dieses Salz ist leicht hydrolytisch spaltbar und wird am besten erhalten, wenn man die Base mit 25%iger Salzsäure längere Zeit bei Wasserbadtemperatur digeriert. Es bildet dunkelviolette, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln, die man aus Alkohol gut krystallisieren kann.

0,1066 g gaben 0,2365 g CO_2, 0,0403 g H_2O und 0,0974 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,38	60,51 %
H	4,12	4,23 „
Cl	22,30	22,60 „

Pikrat, $C_{16}H_{12}N_3Cl.C_6H_3N_3O_7$, in alkoholischer Lösung in der Wärme bereitet, bildet es aus verdünntem Alkohol rundliche rotbraune Blättchen, die sich bei 201° zersetzen.

I. 0,0820 g gaben 0,1563 g CO_2 und 0,0342 g H_2O.
II. 0,1420 g „ 19,6 ccm N bei 18° und 758° mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	51,7	51,98	— %
H	3,0	(4,6)	— „
N	16,46	—	16,15 „

Perchlorat, $C_{16}H_{12}N_3Cl.HClO_4$, in alkoholischer Lösung mit Überchlorsäure in der Wärme nach dem vorsichtigen Verdünnen mit warmem Wasser in feinen, langen, blauen Nadeln, die einen cantharidengrünen Schimmer zeigen, erhalten.

I. 0,1101 g gaben 0,2038 g CO_2 und 0,0356 g H_2O.
II. 0,0706 g „ 0,0524 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	50,26	50,40	— %
H	3,43	3,58	— „
Cl	18,56	—	18,36 „

Acetylverbindung, $C_{18}H_{14}ON_3Cl = ClC_6H_4N_2C_{10}H_6NH.COCH_3$, läßt sich erhalten, wenn man die alkoholische Lösung der Base mit der berechneten Menge Acetylchlorid in gelinder Wärme behandelt, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Mit Essigsäureanhydrid erfolgt die Bildung der Acetylverbindung langsamer.

0,0889 g gaben 0,2170 g CO_2 und 0,0352 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	66,75	66,65 %
H	4,36	4,43 „

Benzoylverbindung, $C_{23}H_{16}ON_3Cl = ClC_6H_4N_2C_{10}H_6NH.COC_6H_5$, man versetzt eine alkoholische Lösung der Base tropfenweise mit der 2fach molekularen Menge von Benzoylchlorid, das man mit Alkohol verdünnt hat. Hierbei erwärmt sich das Gemisch, die Lösung färbt sich carminrot und scheidet nach längerem Stehen goldbraune Nadeln ab, die man aus mit Wasser verdünntem Aceton umkrystallisiert. Schmp. 193°.

0,0879 g gaben 0,2319 g CO_2 und 0,0402 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	71,6	71,8 %
H	4,2	5,0 „

α-Chlorbenzolazo-α-naphthalindiazoniumchlorid, $C_{16}H_{10}N_4Cl_2 = ClC_6H_4N_2C_{10}H_6N_2Cl$. Die Diazotierung ist nur in der Wärme möglich und kann nur in stark salzsaurer Lösung geschehen, weil Wasser das Chlorhydrat der Ausgangsbase hydrolytisch spaltet. Am besten gelang die Diazotierung in folgender Weise. 1 Mol. des nicht weiter gereinigten o-Chlorbenzolazo-α-naphthylamins wurde mit der 10fachen Menge 25prozent. Salzsäure fein verrieben und dann auf 60—70° erwärmt, was die Bildung des Chlorhydrates zur Folge hat, die sich durch einen Farbumschlag nach violett zu erkennen gibt. Zwecks vollständiger Umsetzung läßt man noch einige Zeit stehen, gießt die Suspension in eine Druckflasche, erhitzt diese auf 45°, schüttelt tüchtig um, gibt auf einmal $1^1/_4$ Mol. Natriumnitrit in fein pulverisierter Form zu, verschließt die Flasche wieder schnell und schüttelt eventuell unter zeitweisem Erwärmen, bis die Farbe des Flascheninhaltes von violett nach braun umgeschlagen ist. Beim Erkalten scheidet sich dann

das Diazoniumsalz in gut ausgebildeten goldgelben Nadeln ab. Nach guter Abkühlung trennt man das Salz durch Absaugen von der Flüssigkeit und bringt es dann durch Aussüßen mit Wasser von 45° wieder in Lösung. Setzt man diesem Filtrate etwas Salzsäure zu, so scheidet sich das Diazoniumchlorid, besonders wenn man mit Eis kühlt, in wohl ausgebildeten Krystallen analysenrein aus. Es empfiehlt sich die Diazotierung in nicht zu großer Menge durchzuführen und die Druckflasche nur zu einem Drittel zu füllen. Nach dem Trocknen im Exsiccator zeigt das Salz ein goldbraunes Aussehen, es ist nicht explosiv, in Wasser und Alkohol leicht löslich, aus alkoholischer Lösung mit Äther fällbar und zersetzt sich bei 112°.

I. 0,0775 g gaben 0,1657 g CO_2 und 0,0255 g H_2O.
II. 0,0914 g „ 13,2 ccm N bei 20° und 754 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	58,35	58,36	— %
H	3,06	3,68	— „
N	17,03	—	16,70 „

o-Chlorbenzolazo-α-naphthalinazo-m-phenylendiamin, $C_{22}H_{17}N_6Cl = ClC_6H_4N_2C_{10}H_6N_2C_6H_3(NH_2)_2$, man gibt die wäßrige Lösung des Diazoniumsalzes zu einer wäßrigen Lösung von salzsaurem m-Phenylendiamin, versetzt dann das Gemisch allmählich mit einer Natriumacetatlösung und krystallisiert den entstandenen dunkelbraunen Niederschlag aus Alkohol. Man erhält so kleine sternförmige Gebilde, die sich bei 180° zersetzen und in Aceton mit violetter Farbe löslich sind.

0,1989 g gaben 35,8 ccm N bei 19° und 747 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	20,98	20,70 %.

o-Chlorbenzolazo-α-naphthalinazoresorcin, $C_{22}H_{15}O_2N_4Cl = ClC_6H_4N_2C_{10}H_6N_2C_6H_3(OH)_2$, bildet sich als dunkelviolette kompakte, amorphe Masse beim Einfließen der Diazoniumsalzlösung in eine alkalisch gehaltene Resorcinlösung. Auf dem Tonteller getrocknet, zeigte der Oxyazokörper violette Farbe und olivgrünen Oberflächenschimmer. Zur Analyse wurde die gut ausgewaschene Verbindung bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1138 g gaben 0,2732 g CO_2 und 0,0403 g H_2O.

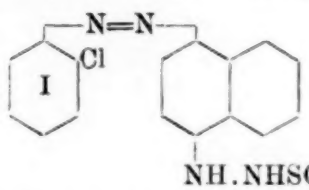
	Berechnet:	Gefunden:
C	65,47	65,58 %
H	3,76	3,96 „

o-Chlorbenzolazo-α-naphthalindiazosulfosaures Natrium, $C_{16}H_{10}O_3N_4SClNa = ClC_6H_4N_2C_{10}H_6N_2SO_3Na$, dieses Salz erhält man, wenn man die Diazoniumchloridlösung in eine mit Soda alkalisch gehaltene Natriumsulfitlösung unter ständigem Rühren und gutem Kühlen einfließen läßt. Hierbei scheidet sich das Salz als kakaobrauner voluminöser Niederschlag ab. Man läßt das Ganze 1 Tag lang stehen, damit die Umwandlung der metastabilen in die stabile Form sich vollziehen kann. Das letztgenannte Salz ist relativ schwer löslich in Wasser, hat eine gallertartige Beschaffenheit, läßt sich aus heißem Wasser und aus Alkohol in fädchenförmigen filzigen braunen Gebilden krystallisieren, läßt sich aber sehr schwer filtrieren. Das gesammelte, mit kaltem Wasser gewaschene und gut getrocknete Salz diente zur Analyse.

0,1872 g gaben 0,0342 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	5,8	5,9 %

o-Chlorbenzolazo-α-naphthalinhydrazinsulfosäure, $C_{16}H_{13}O_3N_4SCl$ (Formel I). Bringt man das von überschüssigem Natriumsulfit befreite diazosulfosaure Salz mit viel heißem Wasser in Lösung und läßt diese bei einer Temperatur von etwa 40° in 25 prozent. Salzsäure einfließen, welche die berechnete Menge Zinnchlorür enthält, so nimmt die zunächst freigemachte, in Wasser unlösliche braune Diazosulfosäure nach kurzer Zeit eine blauviolette Färbung an. Sobald sich die Hydrazinsulfosäure gut abgesetzt hat, wird sie wiederholt mit heißem Wasser durch Dekantieren von den Nebenprodukten befreit, abgesaugt und gut getrocknet. Sie bildet so ein rotviolettes amorphes, allerdings noch nicht analysen-



I

das Diazoniumsalz in gut ausgebildeten goldgelben Nadeln ab. Nach guter Abkühlung trennt man das Salz durch Absaugen von der Flüssigkeit und bringt es dann durch Aussüßen mit Wasser von 45° wieder in Lösung. Setzt man diesem Filtrate etwas Salzsäure zu, so scheidet sich das Diazoniumchlorid, besonders wenn man mit Eis kühlt, in wohl ausgebildeten Krystallen analysenrein aus. Es empfiehlt sich die Diazotierung in nicht zu großer Menge durchzuführen und die Druckflasche nur zu einem Drittel zu füllen. Nach dem Trocknen im Exsiccator zeigt das Salz ein goldbraunes Aussehen, es ist nicht explosiv, in Wasser und Alkohol leicht löslich, aus alkoholischer Lösung mit Äther fällbar und zersetzt sich bei 112°.

I. 0,0775 g gaben 0,1657 g CO_2 und 0,0255 g H_2O.
II. 0,0914 g „ 13,2 ccm N bei 20° und 754 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	58,35	58,36	— %
H	3,06	3,68	— „
N	17,03	—	16,70 „

o-Chlorbenzolazo-α-naphthalinazo-m-phenylendiamin, $C_{22}H_{17}N_6Cl = ClC_6H_4N_2C_{10}H_6N_2C_6H_3(NH_2)_2$, man gibt die wäßrige Lösung des Diazoniumsalzes zu einer wäßrigen Lösung von salzsaurem m-Phenylendiamin, versetzt dann das Gemisch allmählich mit einer Natriumacetatlösung und krystallisiert den entstandenen dunkelbraunen Niederschlag aus Alkohol. Man erhält so kleine sternförmige Gebilde, die sich bei 180° zersetzen und in Aceton mit violetter Farbe löslich sind.

0,1989 g gaben 35,8 ccm N bei 19° und 747 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	20,98	20,70 %.

o-Chlorbenzolazo-α-naphthalinazoresorcin, $C_{22}H_{15}O_2N_4Cl = ClC_6H_4N_2C_{10}H_6N_2C_6H_3(OH)_2$, bildet sich als dunkelviolette kompakte, amorphe Masse beim Einfließen der Diazoniumsalzlösung in eine alkalisch gehaltene Resorcinlösung. Auf dem Tonteller getrocknet, zeigte der Oxyazokörper violette Farbe und olivgrünen Oberflächenschimmer. Zur Analyse wurde die gut ausgewaschene Verbindung bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1138 g gaben 0,2732 g CO_2 und 0,0403 g H_2O.

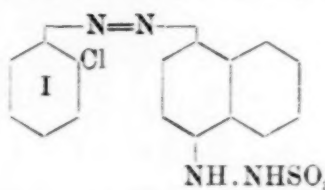
	Berechnet:	Gefunden:
C	65,47	65,58 %
H	3,76	3,96 „

o-Chlorbenzolazo-α-naphthalindiazosulfosaures Natrium, $C_{16}H_{10}O_3N_4SClNa = ClC_6H_4N_2C_{10}H_6N_2SO_3Na$, dieses Salz erhält man, wenn man die Diazoniumchloridlösung in eine mit Soda alkalisch gehaltene Natriumsulfitlösung unter ständigem Rühren und gutem Kühlen einfließen läßt. Hierbei scheidet sich das Salz als kakaobrauner voluminöser Niederschlag ab. Man läßt das Ganze 1 Tag lang stehen, damit die Umwandlung der metastabilen in die stabile Form sich vollziehen kann. Das letztgenannte Salz ist relativ schwer löslich in Wasser, hat eine gallertartige Beschaffenheit, läßt sich aus heißem Wasser und aus Alkohol in fädchenförmigen filzigen braunen Gebilden krystallisieren, läßt sich aber sehr schwer filtrieren. Das gesammelte, mit kaltem Wasser gewaschene und gut getrocknete Salz diente zur Analyse.

0,1872 g gaben 0,0342 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	5,8	5,9 %

o-Chlorbenzolazo-α-naphthalinhydrazinsulfosäure, $C_{16}H_{13}O_3N_4SCl$ (Formel I). Bringt man das von überschüssigem Natriumsulfit befreite diazosulfosaure Salz mit viel heißem Wasser in Lösung und läßt diese bei einer Temperatur von etwa 40° in 25prozent. Salzsäure einfließen, welche die berechnete Menge Zinnchlorür enthält, so nimmt die zunächst freigemachte, in Wasser unlösliche braune Diazosulfosäure nach kurzer Zeit eine blauviolette Färbung an. Sobald sich die Hydrazinsulfosäure gut abgesetzt hat, wird sie wiederholt mit heißem Wasser durch Dekantieren von den Nebenprodukten befreit, abgesaugt und gut getrocknet. Sie bildet so ein rotviolettes amorphes, allerdings noch nicht analysen-



reines Pulver. Zwecks Reinigung wurde sie in das p-Toluidinsalz, $ClC_6H_4N_2C_{10}H_6NH.NH.SO_3H.C_7H_7NH_2$ übergeführt. Man erhält dies am besten, wenn man die noch feuchte Hydrazinsulfosäure in eine konzentrierte Lösung von essigsaurem p-Toluidin einträgt, auf dem Wasserbade erhitzt und schließlich durch Zufügen einer genügenden Menge Wasser und von etwas Alkohol das gebildete Salz in Lösung bringt. Hierbei geht der größte Teil in Lösung und aus dem Filtrate scheidet sich beim Erkalten das Salz in schönen goldgelben, rosettenförmigen Gebilden aus, die sich bei 161° zersetzten.

0,1596 g gaben 20,1 ccm N bei 19° und 756 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	14,50	14,65 %

Kaliumsalz, $C_{16}H_{12}O_3N_4SClK$, analog dem p-Toluidinsalz mit essigsaurem Kalium bereitet, scheidet es sich aus heißer, wäßriger Lösung beim Erkalten in kleinen gelben Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind, ab.

0,2172 g gaben 0,0452 g K_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
K	9,48	9,35 %

Um zur analysenreinen Hydrazinsulfosäure zu gelangen, läßt man das trockne Kaliumsalz oder p-Toluidinsalz längere Zeit mit konzentrierter Salzsäure stehen. Hierdurch setzt sich das Salz zur freien Säure um, nimmt die für diese Säure charakterische blauviolette Farbe an, indem es meist die Krystallform des ursprünglichen Salzes beibehält.

0,0982 g gaben 0,1824 g CO_2 und 0,0318 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	50,97	50,7 %
H	3,48	3,62 „

Daß es sich um eine Hydrazinsulfosäure handelt, wird vor allem durch nachstehend angeführte Kondensationsversuche bestätigt.

p-Methoxybenzyliden-o-chlorbenzolazo-α-naphthylhydrazon, $C_{24}H_{19}ON_4Cl = ClC_6H_4N_2C_{10}H_6NH.N{:}CHC_6H_4.OCH_3$. Um dieses Hydrazon zu erhalten, erwärmt man molekulare Mengen von der Hydrazinsulfosäure und Anisaldehyd mit wenig alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade. Die

Umsetzung macht sich durch einen Farbenumschlag nach Blau, Blaugrün und Rotviolett bemerkbar. Die Reaktion ist beendet, sobald eine mit Ammoniak digerierte Probe im Filtrate beim Ansäuern keine Hydrazinsulfosäure mehr erkennen läßt. Man saugt dann nach dem Erkalten das ausgeschiedene feste Hydrazonsalz ab, wäscht mit etwas salzsäurehaltigem Alkohol nach und digeriert dasselbe mit 5 prozent. Ammoniak bei Wasserbadtemperatur. Während das Hydrazonchlorhydrat in trocknem Zustande eine schwarzviolette Farbe mit stark cantharidengrünem Oberflächenschimmer zeigt, bildet das freie Hydrazon ein gelbbraunes Pulver. Aus wäßrigem Aceton erhält man es in zu Bündeln vereinigten feinen dünnen Nadeln von bräunlicher Farbe, aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in Stäbchen. Es schmilzt bei 170°.

0,0432 g gaben 0,1096 g CO_2 und 0,0191 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	69,46	69,2 %
H	4,62	4,95 „

Cinnamyliden-o-chlorbenzolazo-α-naphthylhydrazon, $C_{25}H_{19}N_4Cl = ClC_6H_4N_2C_{10}H_6NH.N:CH.CH:CHC_6H_5$, aus Hydrazinsulfosäure, Zimtaldehyd und alkoholischer Salzsäure erhalten. Nach 2 Stunden war bei Wasserbadtemperatur bereits die Kondensation beendet und schon in der Wärme schied sich das Reaktionsprodukt in dunkelgrün schimmernden Krystallen ab. Nach dem Absaugen zeigte das Hydrazonchlorhydrat eine schwarzviolette Färbung, mit Ammoniak in gelinder Wärme entsteht daraus das freie Hydrazon von leuchtend rotbrauner Farbe. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert die Verbindung in braunen, bei 182° schmelzenden Nadeln.

0,0862 g gaben 0,2307 g CO_2 und 0,0380 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	73,06	72,99 %
H	4,66	4,93 „

o-Oxybenzyliden-o-chlorbenzolazo-α-naphthylhydrazon, $C_{23}H_{17}ON_4Cl = ClC_6H_4N_2C_{10}H_6NH.N:CHC_6H_4OH$, in analoger Weise wie die früheren Hydrazone mittels Salicylaldehyd erhalten. Gegen Ende der Reaktion erscheint das Reaktionsprodukt rotviolett, unter dem Mikroskope aus langen dünnen, stahlblauen Nadeln bestehend. Das aus verdünntem

Alkohol krystallisierte, aus dem Chlorhydrat mit Ammoniak erhaltene freie Hydrazon bildet braune, bei 186° schmelzende Nadeln.

0,1173 g gaben 0,2962 g CO_2 und 0,0468 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	68,90	68,87 %
H	4,28	4,44 „

p-Oxybenzyliden-o-chlorbenzolazo-α-naphthylhydrazon, $C_{23}H_{17}ON_4Cl$, mit p-Oxybenzaldehyd entstehend. Bereits in der Kälte zeigt beim Zusammengeben der Komponenten die tiefblaue Farbe den Beginn der Reaktion an, die nach 15 Minuten langem Erhitzen bei Wasserbadtemperatur beendet ist. Die aus dem Hydrazonchlorhydrat bestehende Masse hat eine violette Farbe, saugt man sie scharf ab und wäscht mit wenig alkoholischer Salzsäure nach, so erhält man das Chlorhydrat in blauen Nadeln mit cantharidengrünen Oberflächenschimmer. Das freie Hydrazon krystallisiert man am besten aus wäßrigem Aceton, es bildet goldbraune, sternförmig angeordnete, bei 134° schmelzende Nadeln.

I. 0,0875 g gaben 0,2217 g CO_2.
II. 0,0897 g „ 10,8 ccm N bei 16° und 754 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	68,9	69,1	— %
H	4,28	—	— „
N	13,99	—	14,1 „

m-Methoxybenzyliden-o-chlorbenzolazo-α-naphthylhydrazon, $C_{24}H_{19}ON_4Cl = ClC_6H_4N_2C_{10}H_6NH.N{:}CHC_6H_4.OCH_3$, die Kondensation der Hydrazinsulfosäure mit m-Methoxybenzaldehyd in Gegenwart von wenig alkoholischer Salzsäure war bei Wasserbadwärme in 1 Stunde beendet und führte zu dem Hydrazonchlorhydrat. Dieses bildete ein schwarzes Produkt mit cantharidengrünem Oberflächenschimmer. Das mit Ammoniak aus dem Salze gewonnene freie Hydrazon war von braunroter Farbe und wurde aus verdünntem Alkohol in feinen, sternartig gruppierten Nadeln vom Schmp. 142° erhalten.

0,1326 g gaben 0,3392 g CO_2 und 0,0562 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	69,64	69,77 %
H	4,62	4,75 „

Als Ausgangsmaterial zur Bereitung der o-Brombenzolazo-α-naphthalinhydrazinsulfosäure diente das nach den Angaben von J. Tröger und R. Schäfer (a. a. O.) bereitete, von genannten Autoren aber nicht eingehend untersuchte o-Brombenzolazo-α-naphthylamin, $BrC_6H_4N_2C_{10}H_6NH_2$, das in einer Ausbeute von etwa 90% und vom Schmp. 118° erhalten wurde.

Zur Charakterisierung dieses Aminoazokörpers wurden folgende Derivate bereitet.

Chlorhydrat, $C_{16}H_{12}N_3Br.HCl$, bildet sich, wenn man den reinen Aminoazokörper mit verdünnter Salzsäure bei Wasserbadwärme digeriert und dann das entstandene Chlorhydrat aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Lange blauviolette Nadeln, die nach dem Trocknen einen grünen Oberflächenschimmer zeigen. Zur HCl-Bestimmung diente die ammoniakalische Digestion des Salzes, die nach dem Filtrieren mit Salpetersäure angesäuert und mit Silberlösung versetzt wurde.

0,1428 g gaben 0,0559 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	10,06	9,96 %

Sulfat $(C_{16}H_{12}N_3Br)_2H_2SO_4$. Dieses Salz gewinnt man am besten, wenn man die alkoholische Lösung des Aminoazokörpers mit einer Eisessig–Schwefelsäuremischung versetzt und einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Rötliche Nadeln mit violettem Schimmer, meist zu Bündeln vereinigt.

0,1276 g gaben 0,0405 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2SO_4	13,07	13,34 %

Perchlorat, $C_{16}H_{12}N_3Br.HClO_4$, man erhitzt die alkoholische Lösung des Aminoazokörpers mit einem geringen Überschuß von Überchlorsäure längere Zeit bei Wasserbadwärme. Beim Erkalten scheidet sich dann das Salz in langen, dünnen Nadeln ab, die nach dem Trocknen eine leuchtend olivgrüne Farbe zeigen und sich bei 201° unter Aufblähung zersetzen. Die Bestimmung der Überchlorsäure erfolgte nach der ganz neuerdings erst beschriebenen Methode von F. Arndt

und P. Nachtwey[1]), bei der die $HClO_4$ als Kaliumsalz ermittelt wurde.

0,1608 g gaben 0,0515 g $KClO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
$HClO_4$	23,36	23,2 %

Pikrat, $C_{16}H_{12}N_3Br.C_6H_3N_3O_7$, in alkoholischer Lösung der Komponenten nach etwa $^1/_2$ stündigem Erhitzen als schwarzes, sandiges Pulver erhalten. Unter dem Mikroskope erscheint das Salz in Form von kugelartigen, mit kleinen Nadeln besetzten Gebilden. Es schmilzt bei 198° unter Zersetzung.

0,0964 g gaben 12,7 ccm N bei 19° und 751 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	15,14	15,22 %

Acetylverbindung, $C_{18}H_{14}ON_3Br = BrC_6H_4N_2C_{10}H_6NH.COCH_3$. Man gelangt zu dieser Verbindung, wenn man eine alkoholische Lösung des Aminoazokörpers mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas Natriumacetat längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, wobei die Acetylverbindung als leuchtend brauner Körper abgeschieden wird. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert, bildet sie gelbbraune flache, meist gebogene Nadeln vom Schmp. 229°.

0,1194 g gaben 0,2568 g CO_2 und 0,0427 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	58,69	58,66 %
H	3,85	4,00 „

Benzoylverbindung, $C_{23}H_{16}ON_3Br = BrC_6H_4N_2C_{10}H_6.NHCOC_6H_5$. Gibt man eine mit Alkohol verdünnte Lösung von Benzoylchlorid tropfenweise zu einer alkoholischen Lösung des Aminoazokörpers und erhitzt 1 Stunde auf dem Wasserbade, so scheidet sich ein goldbraunes Produkt am Gefäßboden ab. Aus verdünntem Alkohol sowie aus wäßrigem Aceton erhält man die Verbindung in Form gelbbrauner, zu Bündeln vereinigter Nadeln vom Schmp. 196°. In Alkohol, Eisessig und Aceton ist die Verbindung merklich, in Benzin sehr schwer, in Wasser nicht löslich.

[1]) Ber. 59, 446 (1926).

0,0844 g gaben 0,1978 g CO_2 und 0,0306 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	64,18	63,92 %
H	3,75	4,06 „

o-Brombenzolazo-α-naphthalindiazoniumchlorid, $BrC_6H_4N_2C_{10}H_6N_2Cl$. Darstellung und Eigenschaften dieses Salzes sind von J. Tröger und R. Schäfer (a. a. O.) schon beschrieben. Nachzutragen ist nur, daß man eine fast quantitative Ausbeute des reinen krystallinischen Salzes dadurch erzielen kann, daß man nach dem Diazotieren völlig erkalten läßt, das rohe Diazoniumsalz auf einem Büchnertrichter absaugt, das Diazoniumsalz mit Wasser von 50° löst, das Filtrat mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und mit Eis kühlt. Gekuppelt wurde es mit β-Naphthol und mit Resorcin.

o-Brombenzolazo-α-naphthalinazo-β-naphthol, $C_{26}H_{17}ON_4Br = BrC_6H_4N_2C_{10}H_6N_2C_{10}H_6OH$, entsteht, wenn man die Lösung des vorgenannten Diazoniumsalzes in lauwarmem Wasser in eine alkalische β-Naphthollösung einfließen läßt. Hierbei entsteht ein violettrotes kompaktes, in Wasser unlösliches, schwer filtrierbares Produkt, das in den meisten üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Eisessig und Essigester, unlöslich ist und bei 217—218° unter Zersetzung schmilzt. Es gelang nicht, ein geeignetes Krystallisationsmittel für diese Verbindung ausfindig zu machen.

0,1500 g gaben 15,2 ccm N bei 18° und 752 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,65	11,75 %

o-Brombenzolazo-α-naphthalinazoresorcin, $C_{22}H_{15}O_2N_4Br = BrC_6H_4N_2C_{10}H_6N_2C_6H_3(OH)_2$, wird als amorpher violettroter Niederschlag erhalten, wenn man die lauwarme wäßrige Lösung des Diazoniumchlorids in eine alkalische Resorcinlösung einfließen läßt. Das Produkt ist sehr schwer filtrierbar, da es die Filterporen verstopft, ein Krystallisationsmittel wurde nicht gefunden. Der mühsam von der Flüssigkeit getrennte Niederschlag wurde auf der Tonplatte, schließlich im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Verbindung zeigte keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzte sich bei 181°.

0,1278 g gaben 13,7 ccm N bei 17° und 750 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,56	12,45 %

o-Brombenzolazo-α-naphthalindiazosulfosaures Kalium, $C_{16}H_{10}O_3N_4SBrK = BrC_6H_4N_2C_{10}H_6N_2SO_3K$, bildet sich beim Einfließenlassen der Diazoniumchloridlösung in eine mit Kaliumcarbonat alkalisch gehaltene Kaliumsulfitlösung. Das anfangs ausfallende hellbraune metastabile Salz geht nach einigem Stehen in das stabile Salz über, das eine dunklere Farbe zeigt. Es ist kompakter wie das von J. Tröger und R. Schäfer (a. a. O.) dargestellte Natriumsalz und in Wasser verhältnismäßig schwer löslich. Aus heißem Wasser krystallisiert es in flächenförmigen gelbbraunen Nadeln, die in Alkohol leichter löslich als in Wasser sind.

0,1362 g gaben 0,0256 g K_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
K	8,55	8,43 %

o-Brombenzolazo-α-naphthalinhydrazinsulfosäure, $C_{16}H_{13}O_3N_4SBr = BrC_6H_4N_2C_{10}H_6NH.NHSO_3H$. Es gelten für diese Hydrazinsulfosäure hinsichtlich ihrer Bereitung dieselben Schwierigkeiten wie bei der schon besprochenen Chlorverbindung. Am besten gelangt man zum Ziele, wenn man das auf einem Büchnertrichter von der überschüssigen Kaliumsulfitlösung durch scharfes Absaugen gut getrennte diazosulfosaure Salz mit viel heißem Wasser in Lösung bringt und diese in eine die berechnete Menge Zinnchlorür enthaltende 25 prozent. Salzsäure einfließen läßt. Man gewinnt so blauviolette Flocken, die aber noch nicht analysenrein sind. Die Reinigung der Hydrazinsulfosäure geschieht am besten über das Kaliumsalz, $C_{16}H_{12}O_3N_4BrSK$, das man durch Umsetzung mit einer konzentrierten Kaliumacetatlösung bereitet und unter weiterem Zusatz von Alkohol und Wasser in der Wärme in Lösung bringt. Man gewinnt so das Salz in goldgelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln.

0,1638 g gaben 0,0315 g K_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
K	8,52	8,63 %

p-Toluidinsalz, $C_{23}H_{22}O_3N_5SBr$, mit essigsaurem p-Toluidin gewonnen und durch eine genügende Menge Alkohol in

der Wärme in Lösung gebracht, scheidet sich das Salz in Form goldgelber Sternchen beim Erkalten aus und zeigt den Schmp. 152°.

0,0650 g gaben 7,35 ccm N bei 23° und 760 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,26	13,04 %

Die freie o-Brombenzolazo-α-naphthalinhydrazinsulfosäure erhält man ganz rein, wenn man das trockene krystallisierte Kaliumsalz mit konzentrierter Salzsäure längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen läßt. Die Säure behält dann meist die Krystallform des Kaliumsalzes bei. In trocknem Zustande zeigt die Säure schwarzviolette Farbe und metallischen Glanz.

0,1169 g gaben 0,1963 g CO_2, 0,0392 g H_2O, 0,0641 g $BaSO_4$ und 0,0511 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
C	45,59	45,80 %
H	3,11	3,75 „
S	7,61	7,53 „
Br	18,98	18,62 „

Daß es sich tatsächlich in dem so bereiteten Produkte um die gewünschte Hydrazinsulfosäure und nicht etwa um die freie Diazosulfosäure handelt, wird einwandfrei durch die nachstehend beschriebenen Kondensationsprodukte bewiesen.

p-Methoxybenzyliden-o-brombenzolazo-α-naphthylhydrazon, $C_{24}H_{19}ON_4Br = BrC_6H_4N_2C_{10}H_6NH.N:CHC_6H_4OCH_3$. Bereits beim Zusammengeben der Hydrazinsulfosäure mit Anisaldehyd und wenig alkoholischer Salzsäure erfolgt in der Kälte ein Farbenumschlag nach Blau. Nach $^1/_4$stündigem Erhitzen bei Wasserbadwärme kann man die Kondensation als beendet ansehen. Das abgeschiedene Hydrazonchlorhydrat zeigt rotviolette Farbe und nach dem Trocknen einen grünen Schimmer. Im Gegensatz zu den nachstehend beschriebenen Kondensationsprodukten ist es ziemlich hitzebeständig. Das freie Hydrazon ist von rotbrauner Farbe und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen braunen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmp. 164°.

0,1222 g gaben 0,2805 g CO_2 und 0,0482 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	62,73	62,60 %
H	4,14	4,39 „

p-Tolyliden-o-brombenzolazo-α-naphthylhydrazon, $C_{24}H_{19}N_4Br = BrC_6H_4N_2C_{10}H_6NH.N:CHC_6H_4CH_3$, beim 20 Min. langen Erhitzen der Hydrazinsulfosäure mit p-Tolylaldehyd und alkoholischer Salzsäure erhalten. Der Farbumschlag nach Blau, der die Umsetzung anzeigte, trat erst beim Erhitzen ein. Das aus dem Hydrazonchlorhydrat mit Ammoniak gewonnene freie Hydrazon ist von rotbrauner Farbe und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen, sternförmig gruppierten Nädelchen vom Schmp. 185°.

0,1038 g gaben 0,2472 g CO_2 und 0,0426 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	65,01	64,95 %
H	4,32	4,59 „ .

Cinnamyliden-o-brombenzolazo-α-naphthylhydrazon, $C_{25}H_{19}N_4Br = BrC_6H_4N_2C_{10}H_6NH.N:CH.CH:CHC_6H_5$, das in der üblichen Weise mit Zimtaldehyd erhaltene, dunkelgrün schimmernde Chlorhydrat gab beim Erwärmen mit Ammoniak ein rotbraunes Hydrazon, das aus verdünntem Alkohol sternartig gelagerte Nadeln von gleicher Farbe und vom Schmp. 176° lieferte.

Im Gegensatz zu früher beschriebenen Arylazohydrazinsulfosäuren zeigen die in dieser Arbeit beschriebenen zwei Vertreter eine außergewöhnliche Empfindlichkeit, so daß ihre Bereitung mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden ist. Da die festen Diazoniumchloride und Diazoniumsulfonate ziemlich stabil und in guter Ausbeute zu erhalten sind, so können nur das Reduktionsmittel oder die zur Reinigung bzw. Isolierung der Hydrazinsulfosäuren angewandten Reagenzien Schuld an der mangelhaften Ausbeute sein und wir haben deshalb das Verhalten gegen verschiedene Agenzien geprüft. Längeres Erhitzen mit konzentriertem, wäßrigem Ammoniak oder längeres Kochen mit konzentrierter Salzsäure hat die Zersetzung der Hydrazinsulfosäuren zur Folge. Auch ohne einen besonderen Zusatz tritt sowohl beim diazosulfosauren Salz sowie bei der Hydrazinsulfosäure beim längeren Erhitzen mit Wasser eine Zersetzung ein. Nicht bloß Zinnchlorürüberschuß löst bei längerem Stehen unter Entfärbung und gleichzeitiger Aufspaltung die Hydrazinsulfosäuren, sondern auch längere Einwirkung von Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Ammoniak. Will man z. B. eine

heiße ammoniakalisch gemachte Diazosulfonatlösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zum Ammoniumsalz der entsprechenden Hydrazinsulfosäure reduzieren, so kann es geschehen, daß der Schwefelwasserstoff ebenso spaltend wirkt wie das Zinnchlorür und daß die filtrierte Flüssigkeit beim Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure weder Diazosulfosäure noch Hydrazinsulfosäure liefert. Andere Reduktionsmittel wie Natriumhydrosulfit, Natrium- bzw. Aluminiumamalgam erwiesen sich als unbrauchbar. Versuche, die zufällig von J. Tröger und R. Schäfer getroffenen Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen den genannten Autoren die direkte Umwandlung der Arylazodiazoniumchloride mit SO_2 zu den freien Hydrazinsulfosäuren gelungen war, haben nicht zum Ziele geführt. Wiewohl wir, ausgehend von reinen Diazoniumchloriden wäßrige Lösungen verschiedener Konzentration mit und ohne Salzsäurezusatz wählten und bei verschiedenen Temperaturen arbeiteten, ist es nie gelungen, die Hydrazinsulfosäuren mit SO_2 zu gewinnen. Als eine vom o-Brombenzolazo-α-naphthylamin in der üblichen Weise bereitete reine Diazoniumsalzlösung bei 40 bis 50° mit SO_2-Gas behandelt wurde, entstand sofort ein schmutzig gelbbraunes Produkt, das weder in Wasser noch in Natriumcarbonat löslich war, also keine Diazosulfosäure oder Hydrazinsulfosäure enthalten konnte. Das Produkt ließ sich nicht krystallisieren, es wurde deshalb mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt und schließlich nach dem Trocknen bei 105° analysiert. Zu bemerken ist noch, daß nach dem Einleiten des Gases sich beim Stehen eine schwache Gasentwicklung bemerkbar macht, die aller Wahrscheinlichkeit von abgespaltenem Stickstoff herrührt.

I. 0,1534 g gaben 0,3148 g CO_2, 0,0480 g H_2O, 0,0360 g $BaSO_4$ und 0,0848 g AgBr.
II. 0,1541 g gaben 11,8 ccm N bei 22° und 754 mm.
III. 0,1543 g „ 12,0 ccm N bei 23° und 754 mm.

	Berechnet:	Gefunden:			
	für $(BrC_6H_4N_2C_{10}H_6)_2SO_2$	I.	II.	III.	
C	56,2	55,97	—	—	%
H	3,42	3,51	—	—	„
S	4,6	3,22	—	—	„
Br	23,4	23,53	—	—	„
N	8,2	—	8,79	8,89	„

Abgesehen von dem zu niedrig gefundenen S-Gehalt und dem etwas zu hoch gefundenen Stickstoff stimmt die Analyse dieses Produktes annähernd auf eine Verbindung bei der unter Eliminierung des Diazostickstoffs an den Komplex $(BrC_6H_4N_2C_{10}H_6)_2$ die SO_2-Gruppe getreten ist. Es läge somit ein Sulfon vor, was in der Unlöslichkeit in Soda auch zum Ausdruck käme. Daß aber auch in Soda lösliche Produkte entstehen können, lehrten andere Versuchsreihen, bei denen zu der mit Eis gekühlten Diazoniumsalzlösung eine wäßrige Lösung von schwefliger Säure gegeben wurde. Auch hier entstand sofort ein Niederschlag, und zwar von braunroter Farbe. Als dieser mit heißer Sodalösung behandelt wurde, ging der größte Teil in Lösung, die Sodalösung war ziemlich dunkel gefärbt, beim Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure entstand eine braunrote Fällung, die auf weiteren Zusatz von salzsaurer Zinnchlorürlösung die für die freien Hydrazinsulfosäuren charakteristische Violettfärbung annahm. Es hatte somit die Einwirkung der wäßrigen SO_2 bei tieferer Temperatur den Diazo-N nicht abgespalten und neben einem nicht weiter untersuchten, in geringerer Menge entstandenen Produkte zur Diazosulfosäure geführt. Soviel dem einen von uns noch erinnerlich, wurden die mit R. Schäfer ausgeführten Versuche, die zu den Hydrazinsulfosäuren führten, zur Winterszeit ausgeführt, die mit SO_2 behandelten Lösungen blieben damals sehr lange stehen und so ist es möglich, daß Bedingungen erzielt wurden, bei denen nicht bloß die Diazosulfosäure, sondern sogar die Hydrazinsulfosäure sich bilden konnte. Wir haben, da unsere im Vorhergehenden geschilderten Versuche im heißesten Monate stattfanden, deshalb dieselben nicht weiter vorläufig fortgesetzt und werden bei einer späteren Gelegenheit versuchen, diesen Punkt noch aufzuklären.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Gießen

Über die Veränderung der Acidität von Glykolsäureabkömmlingen beim Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel und über Isomerieerscheinungen bei Thioglykolsäureabkömmlingen

Von

Otto Behaghel

(Eingegangen am 24. August 1926)

(Hierzu Tafel I)

Ostwald hat in seinen grundlegenden Arbeiten „über die Affinitätsgrößen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Zusammensetzung und Konstitution derselben“ [1]) auch über schwefelhaltige organische Säuren Mitteilungen gemacht, die von Lovén [2]), Holmberg [3]), Wegscheider [4]) und anderen durch in ähnlicher Richtung liegende Arbeiten ergänzt worden sind; jedoch ist manche Frage, die sich bei der Beschäftigung mit diesem Gebiet aufdrängt, bis heute noch unbeantwortet geblieben. Ostwald hat bei seinen Leitfähigkeitsmessungen die eigentümliche Tatsache festgestellt, daß die Di-glykolsäure besser leitet als die Thio-di-glykolsäure, während im Gegensatz hierzu die Thio-glykolsäure ein größeres Leitvermögen zeigt als die Glykolsäure. Da das letztere durchaus im Einklang stand mit der Erscheinung, daß der Schwefel im allgemeinen „negativer“ wirkte als der Sauerstoff, gab er der Vermutung Ausdruck, daß die Ursache für die Abweichung von dem üblichen Verhalten des Schwefels durch besondere räumliche Verhältnisse begründet sein müsse. Ein weiterer Fall, der die Ausnahme

[1]) Phys. Chem. **3**, 176, 247, 369 (1889).
[2]) Phys. Chem. **13**, 554 (1894).
[3]) Dies. Journ. [2] **71**, 264 (1905); **75**, 169 (1907); **79**, 253 (1909).
[4]) Monatsh. **23**, 625 (1902).

von der Regel bestätigte, war die a-Thiophensäure, die nur halb so sauer war als die gleich gebaute sauerstoffhaltige Säure, die Brenzschleimsäure.

Neuerdings hat K. Brand[1]) bei seinen eingehenden Untersuchungen über „Halochromie bei Triphenyl-methan- und Azoverbindungen“ festgestellt, daß der Schwefel durchaus anders wirken kann als man bisher angenommen hat: Die Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalze sind erheblich weniger beständig gegen Hydrolyse als die entsprechenden Methoxytriphenyl-carboniumsalze.

Eine Untersuchung sauerstoffhaltiger und mit diesen gleichartig gebauter Verbindungen, in denen an Stelle des Sauerstoffatoms Schwefel getreten war, mußte Aufschluß darüber geben, ob der von Ostwald bei der Di-glykolsäure–Thio-di-glykolsäure und der a-Thiophensäure–Brenzschleimsäure beobachtete Einfluß des Schwefels nur eine Ausnahme darstellt oder einer bestimmten Gesetzmäßigkeit unterliegt. Ich habe daher eine Reihe teils schon bekannter, teils von mir zu diesem Zweck neu hergestellter Verbindungen auf ihr Leitvermögen geprüft.

Dabei hat sich herausgestellt, daß der Schwefel zwar an sich eine Verstärkung der sauren Eigenschaften der durch ihn substituierten Säuren bedingt, aber in dieser Beeinflussung erheblich hinter dem Sauerstoff zurückbleibt; und zwar ausnahmslos in allen zur Untersuchung gelangten Fällen. Vgl. Tabelle 1, 2 und 3. An den Schwefel tretender Sauerstoff verstärkt, wie nicht anders zu erwarten ist, die Acidität.

Tabelle 1

	K	F
Essigsäure	0,0018	
Äthoxy-essigsäure	0,0234	13,0
Phenoxy-essigsäure	0,0756	42,0
o-Methoxy-phenoxy-essigsäure . . .	0,0588	32,74
o-Methyl-phenoxy-essigsäure	0,068	37,77
m-Methyl-phenoxy-essigsäure . . ,	0,066	36,66
p-Methyl-phenoxy-essigsäure	0,07	38,88
o-Chlor-phenoxy-essigsäure	0,1024	56,88
p-Chlor-phenoxy-essigsäure	0,09617	53,42
o-Nitro-phenoxy-essigsäure	0,158	87,77
p-Nitro-phenoxy-essigsäure	0,153	85,0
p-Phenylen-bis-phenoxy-essigsäure .	0,3764(?)	209,1(?)

[1]) Dies. Journ. [2] **109**, 1 (1925).

Tabelle 2

	K	F
Essigsäure	0,0018	
Äthyl-mercapto-essigsäure	0,0183	10,16
Phenyl-mercapto-essigsäure	0,02971	16,5
o-Methoxy-phenyl-mercapto-essigsäure	0,01822	11,22
p-Methoxy-phenyl-mercapto-essigsäure	0,01767	9,8
o-Methyl-phenyl-mercapto-essigsäure .	0,0281	15,61
m-Methyl-phenyl-mercapto-essigsäure	0,02728	15,15
p-Methyl-phenyl-mercapto-essigsäure .	0,02464	13,68
o-Chlor-phenyl-mercapto-essigsäure .	0,0304	16,88
p-Chlor-phenyl-mercapto-essigsäure .	0,0241	13,38
o-Nitro phenyl-mercapto-essigsäure .	0,05546	30,81
p-Nitro-phenyl-mercapto-essigsäure .	0,0714(?)	39,66(?)
p-Phenylen-bis-mercapto-essigsäure .	0,04507	25,03

Anmerkung zu Tabelle 1 und 2:

K = Affinitätskonstante.

F = Faktor, der angibt, um wieviel die Essigsäure durch den Eintritt der verschiedenen Substituenten verstärkt worden ist.

Tabelle 3

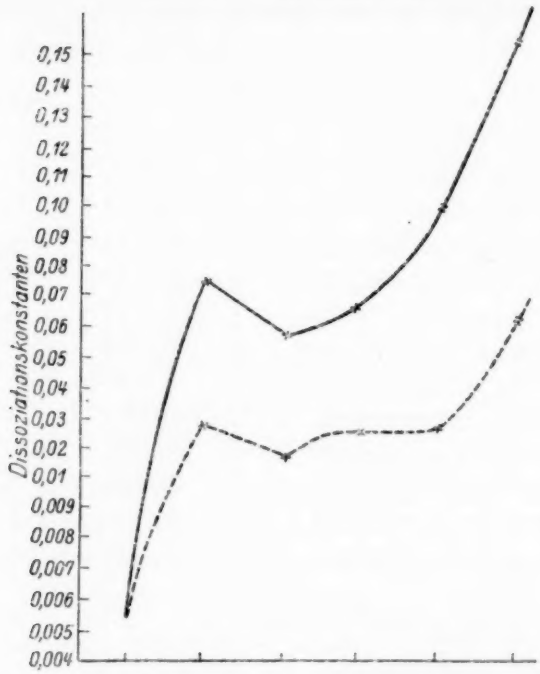
Glykolsäure-abkömmlinge	A	Thioglykolsäure-abkömmlinge	A	f
(Phenylessigsäure)	(0,00556)			
Phenylglykolsäure .	0,0756	Phenyl-thioglykolsäure .	0,02971	2,54
Methoxy-phenylglykolsäure	0,05888	Methoxy-phenyl-thioglykolsäure	0,01794	3,28
Methyl-phenylglykolsäure	0,068	Methyl-phenyl-thioglykolsäure	0,02667	2,54
Chlor-phenylglykolsäure	0,09928	Chlor-phenyl-thioglykolsäure	0,02725	3,6
Nitro-phenylglykolsäure	0,1555	Nitro-phenyl-thioglykolsäure	0,06343	2,4

Anmerkung zu Tabelle 3:

A = Affinitätskonstante.

f = Faktor, der angibt, um wieviel die Glykolsäureabkömmlinge stärker sauer sind als die Thioglykolsäureabkömmlinge.

Kurve zu Tabelle 3



———: Phenyl-essigs. Phenyl-glykols. Meth-oxy-phenyl-glykols. Methyl-phenyl-glykols. Chlor-phenyl-glykols. Nitro-phenyl-glykols.

- - - - - - Phenyl-thio-glykols. Meth-oxy-phenyl-thio-glykols. Methyl-phenyl-thio-glykols. Chlor-phenyl-thio-glykols. Nitro-phenyl-thio-glykols.

Die Größe der Verstärkung ist bei den verschiedenen Verbindungen eine recht unterschiedliche. So zeigt Tabelle 4, daß der Sauerstoff in der Fettreihe in geringerem Maße die Acidität beeinflußt als in der aromatischen Reihe, während bei den Schwefelverbindungen ein großer Unterschied zwischen den beiden Reihen nicht besteht.

Tabelle 4

Glykolsäure-abkömmlinge	Dissoziations-konstante	Thioglykolsäure-abkömmlinge	Dissoziations-konstante
(Buttersäure) . .	(0,0015)	(Buttersäure)	(0,0015)
Äthoxy-essigsäure	0,0234	Äthyl-mercapto-essigsäure	0,0183
Phenoxy-essigsäure	0,0756	Phenyl-mercapto-essigsäure	0,0297

Die Substituenten üben einen verschiedenen Einfluß auf die Säuren aus; die Methoxy- und die Methylgruppe vermindern ihre Stärke, während sie Chlor und die Nitrogruppe erhöhen. Und es tritt hier eine gewisse Gleichmäßigkeit zutage, denn die Verstärkung oder Verminderung der Acidität bei den sauerstoffhaltigen Säuren ist durchschnittlich um etwa eine Einheit größer, als die bei den schwefelhaltigen.

Aus dem Rahmen fällt, wie oben erwähnt, die Thioglykolsäure, die mit ihrer freien SH-Gruppe, im Gegensatz zur Glykolsäure, in ihren Säureeigenschaften gewisse Beziehungen zu zweibasischen Säuren zeigt. Seine Erklärung findet dies damit, daß die Mercaptane erheblich saurere Eigenschaften haben als die Hydroxylverbindungen; sie lassen sich glatt in alkoholischer Lösung titrieren, und in Verbindungen, in denen eine freie OH-Gruppe und eine freie SH-Gruppe vorhanden ist, reagiert diese stets zuerst.

Eine Messung der Thiosalicylsäure, deren Dissoziationskonstante (0,1693) 1,7 mal größer ist als die der Salicylsäure, bestätigt, daß die Säuren mit freier Mercaptogruppe denen mit freier Hydroxylgruppe an Stärke überlegen sind.

Die Thio-glykolsäure also zum Vergleich mit der Thio-di-glykolsäure, der Di-thio-glykolsäure und der Tri-thio-glykolsäure heranzuziehen, scheint mir abwegig. Richtiger dünkt es mich, den Vergleich an Säuren anzustellen, bei denen die Entfernung der beiden Carboxylgruppen voneinander ungefähr die gleiche sein muß. Das dürfte bei der Glutarsäure und Methylen-bis-thio-glykolsäure und der Adipinsäure und Phenylen-bis-thio-glykolsäure der Fall sein. Denn man darf sich wohl auf das Beispiel der Methylen-bis-thio-glykolsäure und der Phenylen-bis-thio-glykolsäure stützen und aus dem Unterschied, der zwischen den Dissoziationskonstanten der beiden Säuren besteht, schließen, daß der Phenylenrest die Carboxylgruppen etwas weiter auseinanderdrängt als der Methylenrest. Somit würde der Phenylen-bis-thio-glykolsäure zum Vergleich etwa die Adipinsäure gegenüberzustellen sein. Und Tabelle 5 zeigt, daß die beiden Schwefelatome die Säuren etwa um das Doppelte verstärken, als das eine Schwefelatom in der Phenylthio-glykolsäure die Phenylessigsäure verstärkt.

Tabelle 5

	K	F
Phenyl-essigsäure	0,00556	5,34
Phenyl-mercapto-essigsäure	0,02971	
Glutarsäure	0,00475	10,5
Methylen-bis thio-glykolsäure . . .	0,0499	
Adipinsäure	0,00371	12,14
p-Phenylen-bis-thio-glykolsäure . .	0,04507	

(K = Dissoziationskonstante, F = Faktor, der angibt, um wieviel der Eintritt des Schwefels die Säuren verstärkt.)

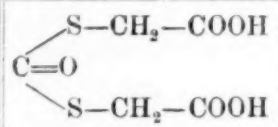
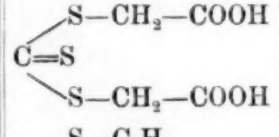
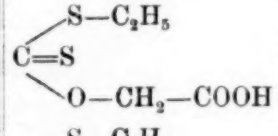
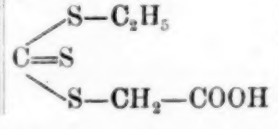
Die Tatsache, daß in der Thiodiglykolsäure und der Trithiodiglykolsäure das jeweils hinzutretende Schwefelatom in entsprechendem Maße die Säureeigenschaften erhöht, ist wohl lediglich darauf zurückzuführen, daß die die Acidität verstärkende Kraft des Schwefels durch die größere Entfernung der beiden Carboxylgruppen voneinander teilweise ausgeglichen wird.

Wie aus den Mitteilungen von Holmberg[1]) hervorgeht, liegen die Verhältnisse bei doppelt gebundenem Sauerstoff und Schwefel ähnlich wie bei der Thioglykolsäure–Glykolsäure, indem die Verbindungen mit doppelt gebundenem Schwefel stärker sauer sind als die mit Sauerstoff. Die Tri-thio-carbon-glykolsäure ist 1,7 mal stärker als die Di-thio-carbon-glykolsäure, die Thioglykolsäure etwa gleichviel stärker als die Glykolsäure, nämlich 1,9 mal. Die Werte der Äthyl-a-A-dithio-carbon-glykolsäure und der Äthyl-tri-thio-carbon-glykolsäure lassen sich gut der durch die vorliegenden Untersuchungen festgestellten Gesetzmäßigkeit einfügen, nach der die erstgenannte Säure stärker sein müßte als die zweite. Das ist tatsächlich der Fall; sie ist 2,5 mal stärker (vgl. Tabelle 6).

Die vorgenommenen Untersuchungen haben ergeben, daß der Schwefel die Acidität einer Säure durchaus nicht mehr erhöhen muß als der Sauerstoff, im Gegenteil, die die Säureeigenschaften verstärkende Kraft des zweiwertigen Schwefels bleibt erheblich hinter der des Sauerstoffs zurück. Nur

[1]) Dies. Journ. [2] 75, 171 (1907).

Tabelle 6

		Dissoziationskonstante
Di-thio-carbon-di-glykolsäure . . .		0,156
Tri-thio-carbon-di-glykolsäure . . .		0,26
Äthyl-a-A-di-thio-carbon-glykolsäure		0,212
Äthyl-tri-thio-carbon-glykolsäure . .		0,082

doppelt gebunden und in der freien Mercaptogruppe ist er dem Sauerstoff — gleichfalls doppelt gebunden und in der freien Hydroxylgruppe — in dem Einfluß auf die Erhöhung der sauren Eigenschaften der Carboxylgruppe überlegen.

Interessant ist hier ein gewisser Zusammenhang mit den Tatsachen, die K. Brand in seiner früher bereits erwähnten Arbeit mitgeteilt hat. Wie hier der Schwefel die Acidität stärker herabsetzt als der Sauerstoff, so haben dort die schwefelhaltigen Triaryl-carboniumsalze, die übrigens optisch eine auffällige Übereinstimmung mit den entsprechenden Dimethylaminoverbindungen aufweisen, eine bedeutend geringere Widerstandsfähigkeit gegen Hydrolyse als die sauerstoffhaltigen.

Eine befriedigende Deutung für die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit geben zu wollen, erscheint mir heute noch verfrüht. Es gilt zunächst, noch mehr experimentelles Tatsachenmaterial zu sammeln. Eines läßt sich jedoch wohl mit ziemlicher Sicherheit sagen: Obwohl die chemischen Eigenschaften zunächst durch die Atomoberfläche beeinflußt sind, so wird jedoch bei gleicher Atomoberfläche die verschiedene Größe des Ionenradius der betreffenden Elemente eine bedeutsame Rolle bei der Beeinflussung der Acidität spielen.

Und ein Vergleich gleichgebauter Säuren, bei denen an derselben Stelle im Molekül ein Austausch eingetreten ist zwischen Sauerstoff, zweiwertigem Schwefel und Selen, zeigt, daß mit steigendem Ionenradius die Acidität dieser Säuren abnimmt (vgl. Tabelle 7).

Tabelle 7

		Dissoziationskonstante	Ionenradius in 10^{-8} cm
Di-glykolsäure . . .	$O(CH_2—COOH)_2$	0,11 [1])	O = 0,94 [4])
Thio-di-glykolsäure .	$S(CH_2—COOH)_2$	0,049 [2])	S = 1,06 [4])
Selen-di glykolsäure .	$Se(CH_2—COOH)_2$	0,0424 [3])	Se = 1,09 [4])

Experimenteller Teil.

In den folgenden Leitfähigkeitstabellen bezeichnet v die Verdünnung in Litern, μ das molekulare Leitvermögen, m den Dissoziationsgrad $\left(\frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)$ und k die hieraus berechnete Dissoziationskonstante. Die Werte für μ_∞ sind entsprechend den Angaben von Ostwald geschätzt. K gibt den Mittelwert aus den Werten für 100 k an. Die Temperatur bei den Messungen betrug 25° C.

Glykolsäureabkömmlinge.

Phenyl-glykolsäure,
($C_6H_5—O—CH_2—COOH$)

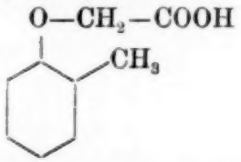
Die Säure wurde dargestellt nach der Vorschrift von Fritzsche[5]) und Ostwald[6]) und zeigte, viermal aus Wasser

[1]) Ostwald, Phys. Chem. **3**, 186 (1889).
[2]) Ostwald, Phys. Chem. **3**, 187 (1889).
[3]) Lovén, Phys. Chem. **19**, 456 (1896).
[4]) Schätzungen von H. G. Grimm, vgl. Geiger u. Scheel, Handbuch der Physik, Bd. 22, S. 508.
[5]) Dies. Journ. [2] **20**. 269 (1879). [6]) Phys. Chem. **3**, 184 (1889).

umgelöst, den Schmelzpunkt 96°. Das Ergebnis der Leitfähigkeitsbestimmungen stimmte mit dem von Ostwald gut überein:

$K = 0{,}0754$
Ostwald: $K = 0{,}0756$.

o-Tolyl-glykolsäure,



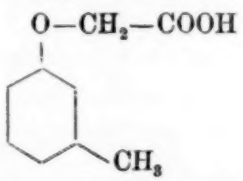
Die o-Tolyl-glykolsäure wurde nach dem Verfahren hergestellt, das Gabriel[1]) für die p-Tolyl-glykolsäure angibt. Sie ist bereits dargestellt worden von Oglialoro und Cannone.[2]) Aus Wasser umkrystallisiert zeigte sie den Schmp. 151—152°.

$\mu = 376$.

v	μ	100 m	100 k
256	127,35	33,86	0,06776
512	165,88	44,11	0,06802
1024	209,82	55,80	0,0688

$K = 0{,}06819$.

m-Tolyl-glykolsäure,



Die Herstellung erfolgte auf die gleiche Weise wie die der o-Verbindung. Schmp. aus Wasser: 102—103°.

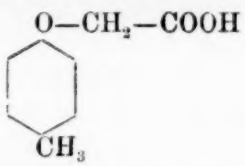
$\mu_\infty = 376$.

v	μ	100 m	100 k
256	131,55	34,98	0,07354
512	170,00	45,51	0,07287
1024	212,64	56,55	0,07188

$K = 0{,}06632$.

[1]) Ber. **14**, 923 (1881).
[2]) Gazz. chim. **18**, 511 (1888).

p-Tolyl-glykolsäure,



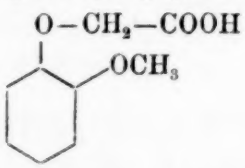
Die Säure wurde hergestellt nach den Angaben von Gabriel[1]) durch Eindampfen eines mit Natronlauge schwach übersättigten Gemisches von p-Kresol und Mono-chloressigsäure. Die mit Salzsäure gefällte Säure wird aus Wasser umkrystallisiert und hat den Schmp. 135—136°.

$\mu_\infty = 376.$

v	μ	100 m	100 k
512	168,17	44,72	0,07068
1024	210,86	56,07	0,06985

$K = 0{,}07026.$

o-Methoxy-phenyl-glykolsäure,



Die Säure, die von Cutolo[2]) beschrieben ist, wurde durch Eindampfen eines Gemisches von Guajakol und Chloressigsäure in natronalkalischer Lösung gewonnen und schmilzt (aus Wasser umgelöst) bei 129°.

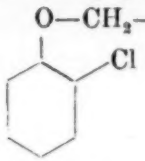
$\mu_\infty = 376.$

v	μ	100 m	100 k
256	122,77	32,56	0,06142
512	157,37	41,87	0,05892
1024	196,05	52,00	0,05502

$K = 0{,}05845.$

[1]) Ber. **14**, 923 (1881).
[2]) Gazz. chim. **24**, I, 63 (1894).

o-Chlor-phenyl-glykolsäure,



Die Säure, die bisher noch nicht bekannt war, wurde folgendermaßen bereitet: 12 g o-Chlorphenol, 10 g Monochloressigsäure und 8 g Natriumhydroxyd werden in 30—40 ccm Wasser gelöst und so lange im offenen Kolben gekocht, bis die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Man gibt Wasser hinzu bis zur Lösung und fällt die Säure mit Salzsäure aus. Die rohe Säure wird aus heißem Wasser umgelöst, aus dem sie sich in schönen weißen Nadeln abscheidet, die bei 145—146° schmelzen.

0,13 g gaben 0,246 g CO_2 und 0,0506 g H_2O.
0,128 g „ 0,2428 g CO_2 „ 0,0498 g H_2O.
0,1455 g „ 0,1144 g AgCl.
0,1339 g „ 0,1033 g AgCl.

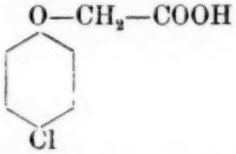
Berechnet für $C_8H_7O_3Cl$:		Gefunden:	
C	51,48	51,62	51,73 %
H	3,78	4,26	4,35 „
Cl	19,01	19,45	19,09 „

$\mu_\infty = 377{,}5.$

v	μ	100 m	100 k
256	151,06	40,01	0,1038
512	193,06	51,14	0,1039
1024	234,54	62,12	0,09954

$K = 0{,}1024.$

p-Chlor-phenyl-glykolsäure.



Diese Säure ist bereits nach zwei verschiedenen Verfahren gewonnen worden. Von Michael[1]) durch Erwärmen von Phenoxy-essigsäure mit Phosphorpentachlorid, und von Pera-

[1]) Am. 9, 216 (1887).

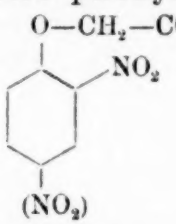
toner[1]) durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Phenoxyessigsäure. Beides sind umständliche Verfahren. Die Säure läßt sich bequem und in guter Ausbeute auf die gleiche Art herstellen wie die o-Verbindung. Sie zeigt, mehrmals aus Wasser umkrystallisiert, den Schmp. 154—155°. (Michael: 151—152°, Peratoner: 150—151°.)

$\mu_\infty = 377{,}5.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
256	147,10	38,96	0,09718
512	187,91	49,77	0,09635
1024	231,52	61,32	0,09498

$K = 0{,}09617.$

o- und p-Nitro-phenyl-glykolsäure,

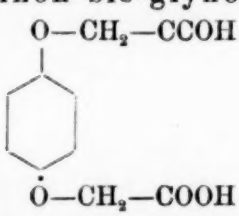


Die beiden Säuren wurden nach den Angaben von Fritzsche[2]) bereitet; der Schmelzpunkt wurde bei beiden etwas höher gefunden, als er in der Literatur angegeben ist. o-Säure: 158° (156,5), p-Säure: 186° (183°).

Die Dissoziationskonstanten fand ich in guter Übereinstimmung mit den von Ostwald ermittelten Werten.

o-Verbindung: $K = 0{,}157$ (Ostwald: $K = 0{,}158$),
p- „ $K = 0{,}150$ („ $K = 0{,}153$).

Hydrochinon-bis-glykolsäure,



Die von Bischoff und Fröhlich[3]) dargestellte Säure wurde durch Zusammenschmelzen von Hydrochinon mit Chlor-

[1]) Gazz. chim. 28, I, 239 (1898).
[2]) Dies. Journ. [2] 20, 269 (1879). [3]) Ber. 40, 2797 (1907).

essigsäure gewonnen. Sie zeigte, aus Wasser umgelöst, den Schmp. 252—253° (unter Aufschäumen). (B. und Fr. 250 bis 251°.)

Die Säure löst sich recht schwer in kaltem Wasser, so daß als geringste Verdünnung die von $^1/_{1024}$ Mol auf den Liter gewählt werden mußte. Wohl schon hier und ausgesprochen bei der nächsthöheren Verdünnung macht sich die zweibasische Dissoziation so stark bemerkbar, daß der Wert für C bei der Verdünnung 2048 bereits über dem nach Ostwald geschätzten Wert für μ_∞ lag.

$\mu_\infty = 375.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
1024	308,96	82,38	0,3764
2048	380,94	—	—

$K = 0{,}3764$ (?).

Thio-glykolsäureabkömmlinge.

Phenyl-thio-glykolsäure,
($C_6H_5—S—CH_2—COOH$).

Die Säure wurde nach der Vorschrift von Ramberg[1]) aus Thiophenolnatrium und Chlor-essigsäure gewonnen und zeigte nach öfterem Umkrystallisieren den Schmp. 63—64°. (R. 61—62°.)

$\mu_\infty = 378.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
256	91,12	24,10	0,0299
512	121,71	32,17	0,02986
1024	158,13	41,83	0,02938

$K = 0{,}02971.$

o-Tolyl-thio-glykolsäure

Die Herstellung erfolgte nach Friedländer und Chwala[2]) durch Einwirkung von Thio-glykolsäure auf o-Toluol-diazoniumchlorid und durch Verkochen der entstandenen o-Tolyl-diazothioglykolsäure. Aus Wasser: Schmp. 108—109°.

[1]) Phys. Chem. **34**, 562 (1900).
[2]) Monatsh. **28**, 267 (1907).

$\mu_\infty = 376.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
512	118,37	31,48	0,02825
1024	154,81	41,17	0,02814

$K = 0{,}02819.$

m-Tolyl-thio-glykolsäure

Die Verbindung wird erwähnt im D.R.P. 241910 (Kalle u. Co.) als zur Herstellung von Küpenfarbstoffen benutzt, jedoch werden keine näheren Angaben gemacht. Ich habe sie hergestellt durch Einwirkung von m-Thiokresol, das nach Leukart[1]) aus m-Toluidin gewonnen worden war, auf Chloressigsäure in Gegenwart von Natronlauge (analog der Darstellung der Phenyl-thio-glykolsäure). Aus Wasser umkrystallisiert bildet sie schöne weiße Nadeln vom Schmp. 103—104°.

4,557 mg gaben 9,96 mg CO_2 und 2,30 mg H_2O.

Berechnet für $C_9H_{10}O_2S$:		Gefunden:
C	59,30	59,6 %
H	5,53	5,56 „

$\mu_\infty = 376.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
512	116,72	31,04	0,02729
1024	153,01	40,69	0,02726

$K = 0{,}02728.$

p-Tolyl-thio-glykolsäure.

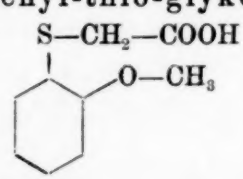
Die Darstellungsweise entspricht der der o-Verbindung (siehe dort). Aus Wasser: Schmp. 95°.

$\mu_\infty = 376.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
1024	147,32	39,18	0,02464

$K = 0{,}02464.$

o-Methoxy-phenyl-thio-glykolsäure,



[1]) Dies. Journ. [2] 41, 189 (1890).

Die Säure war noch nicht bekannt und wurde folgendermaßen dargestellt. 12,3 g frisch destilliertes o-Anisidin ($^1/_{10}$ Mol) werden mit 30 ccm heißen Wassers vermengt und 25 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugegeben. Man läßt auf Handwärme erkalten und gibt nun so viel Eis zu, bis die Temperatur unter 0° gefallen ist und noch Eisstückchen vorhanden sind. Dann versetzt man rasch unter sehr gutem Rühren mit 7 g 100 prozent. Natriumnitrit, die in 30 ccm Wasser gelöst sind.

Zu der gut gekühlten Diazoniumlösung (es müssen unbedingt noch Eisstücke da sein) gibt man unter gutem Umschwenken 20 g in 50 ccm Wasser gelöstes äthyl-xanthogensaures Kalium in kleinen Anteilen hinzu. Es scheidet sich ein orangegelber Niederschlag aus, der sehr schnell und unter guter Kühlung (sonst Explosionsgefahr!) abgenutscht und sofort in 250 ccm Wasser suspendiert wird. Man erwärmt das Gemisch so lange auf dem Wasserbad, bis kein Stickstoff mehr entweicht. Am Boden des Gefäßes sammelt sich ein schweres rotbraunes Öl, das, ohne besonders gereinigt zu werden, mit Ätzkali in alkoholischer Lösung verseift wird. Die Verseifung ist nach 8—10 Stunden sicher beendet. Es setzen sich an der Kolbenwand nach dem Erkalten dicke rotbraune Krusten ab. Der Alkohol wird abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit der berechneten Menge monochlor-essigsaurem Natrium so lange im offenen Kolben gekocht, bis die Flüssigkeit zu stoßen beginnt. Man verdünnt mit Wasser bis zur klaren Lösung und fällt die rohe Säure mit Salzsäure aus.

Sie ist kalt löslich in Chloroform, heiß in Wasser, Alkohol, Benzin und Benzol. Aus Benzin scheidet sie sich in feinen, weißen Nadeln vom Schmp. 114—115° ab.

0,128 g gaben 0,1468 g $BaSO_4$.
0,1227 g „ 0,1456 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_{10}O_3S$:		Gefunden:	
S	16,17	15,75	16,29%

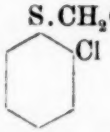
Die Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, weshalb die Messungen mit $^1/_{1024}$ Mol Verdünnung begonnen werden mußten.

$\mu_\infty = 376.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
1024	134,63	35,80	0,0195
2048	166,55	44,29	0,0171

$K = 0{,}01822.$

o-Chlor-phenyl-thio-glykolsäure,



Die Säure wurde dargestellt über die Chlor-phenyl-diazo-thio-glykolsäure nach den Angaben von **Friedländer** und **Chwala** [1]) und aus o-Chlorthiophenol, das aus Chloranilin gewonnen wurde. Aus Wasser: Schmp. 112°.

$\mu_\infty = 377{,}5.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
512	127,9	33,88	0,0339
1024	152,86	40,49	0,0296

$K = 0{,}0304.$

p-Chlor-phenyl-thio-glykolsäure,

Darstellung wie bei der o-Verbindung. Aus Wasser: Schmp. 105°.

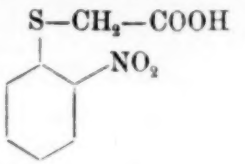
$\mu_\infty = 377{,}5.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
512	116,5	30,86	0,0269
1024	140,01	37,08	0,0213

$K = 0{,}0241.$

[1]) Monatsh. 28, 272 (1907).

o-Nitro-phenyl-thio-glykolsäure,



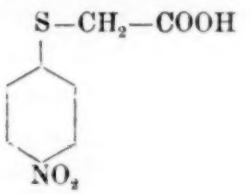
Es gibt verschiedene Möglichkeiten zur Darstellung der Säure. Einmal die allerdings nicht sehr ergiebige, aber schöne Methode nach Friedländer und Chwala[1]) durch Einwirkung von Thioglykolsäure auf Nitro-chlor-benzol, dann die von Claass[2]) durch Kochen von Nitro-thio-phenol mit Chloressigsäure. Aus Wasser: Schmp. 164—165°. (Fr. u. Chw. 162—164°.)

$\mu_\infty = 374.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
1024	200,59	53,63	0,06058
2048	233,1	62,32	0,05034

$K = 0{,}05546.$

p-Nitro-phenyl-thio-glykolsäure,



Die Darstellung entspricht der der o-Verbindung. Aus Wasser: Schmp. 156—157°.

$\mu_\infty = 376.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
512	164,6	43,77	0,07571
1024	202,92	54,23	0,06284

$K = 0{,}06927$

[1]) Monatsh. 28, 270 (1907).
[2]) Ber. 45, 750 (1912).

Phenyl-thionyl-glykolsäure,
(C_6H_5—SO—CH_2—COOH)

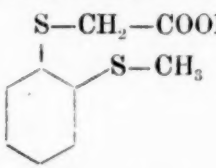
Pummerer[1]) hat die Säure gewonnen durch Oxydation von Phenyl-thio-glykolsäure mit Perhydrol. Aus Essigester: Schmp. 116°.

$\mu_\infty = 377$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
256	198,79	52,72	0,2297
512	239,94	63,64	0,2176
1024	276,59	73,36	0,1973

$K = 0{,}2148$

o-Methyl-mercapto-phenyl-thio-glykolsäure,



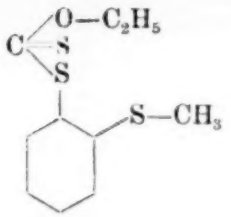
Die Säure — bis jetzt unbekannt — wurde auf folgendem Wege gewonnen: 8 g o-Amino-thio-anisol werden auf die bei der o-Methoxy-phenyl-thio-glykolsäure angegebene Weise diazotiert (11 ccm konzentrierte HCl, 4 g $NaNO_2$ in 20 ccm Wasser). Die Diazoniumlösung fügt man portionsweise zu einer auf 70—80° erwärmten Lösung von 10 g äthyl-xanthogensaurem Kali in 50 ccm Wasser, der essigsaures Natrium zugegeben worden ist.

Man mische unter keinen Umständen die Diazoniumlösung und die des äthyl-xanthogensauren Kaliums kalt zusammen: Eine Explosion ist dabei unvermeidbar. Es ist mir nur ein einziges Mal gelungen, die bei der Umsetzung entstehende Diazoverbindung zu erhalten; sie stellt einen gelb-orangegelben Niederschlag dar, der sich abnutschen und auswaschen ließ. In allen anderen Fällen traten Explosionen von außergewöhnlicher Heftigkeit ein, die die Gefäße, in denen die Darstellung vorgenommen wurde, völlig zertrümmerten. Auch ist es nicht zu empfehlen, in größeren Portionen zu arbeiten.

---

[1]) Ber. **42**, 2286 (1909).

Unter Stickstoffentwicklung scheidet sich der Ester



als schweres braunes Öl ab. Nach dem Erkalten wird das überstehende Wasser abgegossen, und der Ester mit alkoholischem Kali verseift. Nach einiger Zeit des Kochens scheiden sich Krystalle ab, die Verseifung ist je nach der Menge nach 6—10 Stunden beendet.

Der Alkohol wird abdestilliert, der Rückstand mit nicht zuviel Wasser und der berechneten Menge monochloressigsauren Natriums versetzt und im offenen Kolben so lange gekocht, bis die Flüssigkeit zu stoßen beginnt. Man verdünnt mit Wasser, filtriert und fällt mit Salzsäure die rohe Säure aus, die sich zunächst ölig-harzig abscheidet, nach kurzer Zeit aber fest wird. Das hellbraune, pulvrige Rohprodukt entsteht in einer Ausbeute von 60—70% der Theorie.

Die Säure ist kalt löslich in Alkohol, Chloroform, Essigester. Heiß ziemlich leicht löslich in Benzin und Benzol, weniger gut in Wasser.

Man krystallisiert aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle um und erhält die Säure in sehr schönen, zentimeterlangen, weißen Nadeln vom Schmp. 120°. Auch eine Mischung von Benzin und Benzol im Verhältnis 2:1 eignet sich als Umlösungsmittel.

4,09 mg gaben 7,575 mg CO_2 und 1,86 mg H_2O.

Berechnet für $C_9H_{10}O_2S_2$:		Gefunden:
C	50,43	50,48 %
H	4,7	5,0 „

$\mu_\infty = 376$

v	μ	100 m	100 k
1024	133,87	35,60	0,01922
2048	165,83	44,10	0,01699

$K = 0{,}01810$

p-Methyl-mercapto-phenyl-thio-glykolsäure,

Die Säure wurde auf die gleiche Weise gewonnen wie die o-Verbindung. Aus Benzol oder aus Wasser umkrystallisiert scheidet sie sich in weißen Nadeln vom Schmp. 106 bis 107° ab.

4,345 mg gaben 8,035 mg CO_2 und 1,735 mg H_2O.

Berechnet für $C_9H_{10}O_2S_2$:		Gefunden:
C	50,43	50,15 %
H	4,7	4,47 „

$\mu_\infty = 376$

v	μ	100 m	100 k
1024	132,46	35,22	0,01871
2048	164,57	43,76	0,01663

$K = 0{,}01767$

p-Amino-thio-phenyl-glykolsäure

Die Aminosäure kann man in der üblichen Weise durch Reduktion der Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure gewinnen oder, wie Friedländer und Chwala[1]) angeben, mit Eisen und Essigsäure. Sehr gut hat sich die von K. Brand[2]) für die partielle Reduktion von Polynitrokörpern angegebene Methode der Reduktion mit NaSH bewährt, die bei bequemer Arbeitsweise gute Ausbeuten liefert.

$^2/_{10}$ Mol (42,6 g) p-Nitro-phenyl-thio-glykolsäure werden in 100 ccm Alkohol heiß gelöst und dazu eine konzentrierte Lösung von 8 g NaOH gegeben. Zu der braunroten Flüssigkeit gibt man in kleinen Anteilen eine Lösung von 12 g NaOH in 100 ccm Wasser, die mit H_2S gesättigt ist. Nach 1—2 stündigem Kochen verdünnt man mit 250 ccm Wasser, versetzt mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion und kocht $^1/_2$ Stunde. Den

[1]) Friedländer u. Chwala, a. a. O.
[2]) K. Brand, dies. Journ. [2] **74**, 469 (1906).

sich etwa abscheidenden Niederschlag, der aus unverändert gebliebener Nitroverbindung und Schwefel besteht, filtriert man ab. Das klare Filtrat wird einige Zeit mit Tierkohle gekocht, heiß filtriert und mit Natronlauge neutralisiert, worauf sich — meist sofort — die Aminosäure abzuscheiden beginnt.

Die schon recht reine Säure löst man aus heißem Wasser um. Sie scheidet sich in feinen weißen Nadeln ab, die den Schmp. 196—197° zeigen.

Die Ausbeuten schwanken, betragen aber im Durchschnitt 80—90% der Theorie.

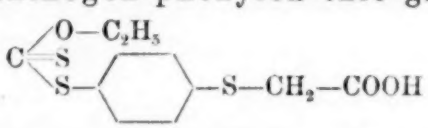
Die wäßrige Lösung der Säure zersetzt sich im Elektrodengefäß, sie ist nach einiger Zeit violettbraun gefärbt. Der Wert für die Dissoziationskonstante ist daher sehr unzuverlässig.

$\mu_\infty = 376{,}5$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
512	29,47	7,82	0,001298
1024	43,97	11,67	0,001508

$K = 0{,}001403$

p-Äthyl-xanthogen-phenylen-thio-glykolsäure,



Die Säure, die ebenso wie die weiterhin beschriebenen Verbindungen noch nicht bekannt war, wurde auf folgende Art hergestellt:

9 g p-Amino-phenyl-thio-glykolsäure ($^1/_{20}$ Mol) werden in 25 ccm Wasser gelöst und dazu 10 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugefügt. Man kühlt unter Rühren auf 0° bis −5° ab und gibt schnell eine Lösung von 3,5 g 100 prozent. Natriumnitrit hinzu. Unter ständigem sehr gutem Rühren gießt man zu der Diazoniumlösung eine eiskalte Lösung von 8,5 g äthyl-xanthogensaurem Kalium in 20 ccm Wasser. Die Lösung wird nur in kleinen Anteilen eingetragen, und zwar fügt man nach Zugabe der ersten Portion die nächste erst dann zu, wenn die sich zunächst bildenden schaumigen, harzigen Klumpen in der Lösung durch das Rühren ganz fein verteilt worden sind.

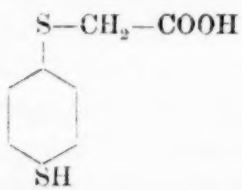
Beobachtet man diese Maßregel nicht, so besteht die Gefahr, daß sich die gebildete Verbindung plötzlich explosionsartig zersetzt. Man achte auch darauf, daß während des Umsetzungsvorganges in der Lösung immer einige Eisstücke herumschwimmen, und die Temperatur nicht über $+5^0$ steigt. Je kälter die Lösung, desto besser. Ist die Lösung des äthylxanthogensauren Kaliums vollständig zugegeben, so wird die anfänglich bräunliche Abscheidung allmählich schön eigelb. Man rührt noch etwa eine halbe Stunde und filtriert dann den Niederschlag schnell durch eine vorgekühlte Nutsche und wäscht mit Eiswasser nach. Der Niederschlag wird sofort in 150 ccm Wasser suspendiert und auf dem Wasserbade so lange erwärmt bis kein Stickstoff mehr entweicht. Nach dem Erkalten scheidet sich die rohe Säure fest ab. (Die Ausbeute beträgt etwa 70 bis 80% der Theorie). Die Säure bildet, aus Benzin umkrystallisiert, schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 101 bis 102^0.

Ganz im Gegensatz zu der Darstellung der o-Methylmercapto-phenyl-thio-glykolsäure gelingt es in diesem Falle unter Beobachtung der angegebenen Bedingungen stets, die Diazoverbindung, die verhältnismäßig wenig explosibel ist, in festem Zustande zu isolieren.

4,19 mg gaben 7,08 mg CO_2 und 1,525 mg H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3S_3$:		Gefunden:
C	45,8	46,1 %
H	4,19	4,1 „

Thio-hydrochinon-mono-essigsäure,



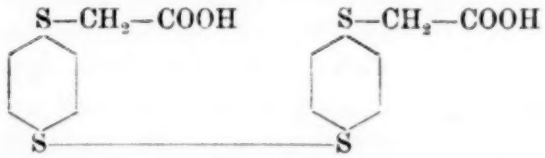
Aus der p-Äthyl-xanthogen-phenylen-thio-glykolsäure entsteht durch Verseifung die Thio-hydrochinon-mono-essigsäure. Man verseift in alkoholischer Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Ätzkali; die Reaktion ist, je nach der angewandten Menge, nach 3—6 Stunden beendet. Die Lösung wird mit wenig Wasser versetzt und filtriert. Aus dem Filtrat

fällt auf Zusatz von Salzsäure das Mercaptan aus, das in reinem Zustande einen zwar nicht angenehmen, aber nicht besonders starken Geruch hat. Es wird sofort im Vakuumexsiccator getrocknet und aus einer Benzin–Benzolmischung umkrystallisiert. Feine weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 108,5 bis 109,5°.

4,12 mg gaben 7,24 mg CO_2 und 1,69 mg H_2O.
3,915 mg „ 6,89 mg CO_2 „ 1,512 mg H_2O.

Berechnet für $C_8H_8O_2S_2$:		Gefunden:	
C	47,96	47,94	48,01 %
H	4,03	4,5	4,32 „

p,p'-Bis-thio-glykolsäure-diphenyl-disulfid,



Durch eine möglichst konzentrierte natronalkalische Lösung der Thio-hydrochinon-mono-essigsäure wird so lange Luft durchgesaugt, bis sich ein gelblichweißer Niederschlag abscheidet, der abgenutscht und in Wasser durch schwaches Erwärmen in Lösung gebracht wird. Durch Salzsäure wird das Disulfid als rein weißes, teilweise krystallinisches Pulver abgeschieden.

Beim Befeuchten mit Natronlauge wird es intensiv gelb gefärbt, ohne sich jedoch sofort zu lösen. Erst auf Zusatz von mehr Lauge und eventuell schwaches Erwärmen geht das Natriumsalz farblos in Lösung, aus der durch Mineralsäuren das Disulfid wieder ausgefällt wird.

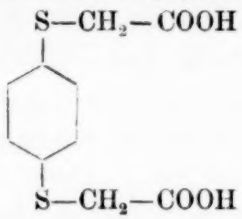
Es ist sehr schwer löslich in kaltem wie in heißem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Essigester, gut in heißem Essigester, Ameisensäure und Pentachloräthan.

Aus Essigester scheidet sich das Disulfid (eventuell Fällen der Mutterlauge mit Petroläther) in feinen, weißen Nädelchen ab, die den Schmp. 166,5° zeigen.

4,2 mg gaben 7,48 mg CO_2 und 1,286 mg H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4S_4$:		Gefunden:
C	48,19	48,5 %
H	3,54	3,42 „

p-Phenylen-bis-thio-glykolsäure,



Um diese Verbindung darzustellen, ist es nicht nötig, die p-Äthyl-xanthogen-phenylen-thio-glykolsäure zu reinigen und die Thio-hydrochinon-mono-essigsäure zu isolieren; es genügt, das Rohprodukt der ersteren mit alkoholischem Kali zu verseifen. Man destilliert den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit einer wäßrigen Lösung der berechneten Menge chloressigsauren Natriums und kocht so lange im offenen Kolben, bis die Flüssigkeit zu stoßen beginnt. Man fügt so viel Wasser hinzu, daß gerade Lösung eintritt, filtriert und fällt mit Salzsäure die entstandene Säure aus, die nach dem Trocknen ein hellbraunes Pulver darstellt.

Sie ist kalt löslich in Alkohol, heiß gut löslich in Ameisensäure, Eisessig, Amylacetat, ziemlich gut in Wasser.

Die Säure tritt in zwei isomeren Formen auf, und zwar in einer gelben und einer farblosen Modifikation. Die beiden Isomeren lassen sich wechselweise leicht ineinander überführen. Beim Umlösen des Rohproduktes aus heißem Wasser können sich unter bestimmten Bedingungen beide Formen nebeneinander abscheiden.

Farblose Modifikation

Aus heißem Wasser scheidet sich die Verbindung farblos ab. Aus der gelben Form erhält man die farblose durch Umlösen aus heißem Wasser oder durch Ausfällen mit Salzsäure aus einer alkalischen Lösung der gelben Form, die sich in Alkali farblos löst. Schmp. 210—214°.

0,1389 g gaben 0,2551 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4S_2$:		Gefunden:
S	24,83	25,22 %

Gelbe Modifikation

Das Rohprodukt löst sich in Ameisensäure zunächst schwach gelb, nach längerem Erhitzen wird die Farbe tief gelb

bis gelbbraun. Beim Erkalten scheiden sich schön gelbe Krystalle ab, die bei 208—209° sintern, um dann bei 214° zu schmelzen. Es ist also anzunehmen, daß zwischen 209° und 214° die Umwandlung der gelben Form in die farblose vor sich geht. Die gelbe Modifikation löst sich farblos in Alkali. Durch Umlösen der farblosen Form aus Ameisensäure erhält man stets die gelbe.

0,1013 g gaben 0,1867 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4S_2$:		Gefunden:
S	24,83	25,32 %

Um festzustellen, ob bei 214° ein Mischschmelzpunkt vorliegt, wurden einige Schmelzflüsse unter dem Mikroskop untersucht. Beim Schmelzen der gelben Form kann man weiße neben gelben Schmelztröpfchen wahrnehmen, im allgemeinen erscheint jedoch die Schmelze rein gelb. Es krystallisieren stets beide Formen nebeneinander aus, und zwar immer die gelbe Form zuerst. Beim Erhitzen der gelben Form bis knapp zum Schmelzen wird diese unter Beibehalten der Krystallstruktur (mit dem bloßen Auge betrachtet) weiß. Unter dem Mikroskop kann man noch einen schwachen gelben Schimmer erkennen. Wir haben also ein Gemisch von viel weißer und wenig gelber Form. Beim Erkalten bleibt die weiße Farbe bestehen, die gelbe Form bildet sich nicht zurück.

Die weiße Modifikation kann weiß schmelzen und weiß erstarren. Jedoch ist mir dies nur ein einziges Mal, und zwar das allererste Mal geglückt. Bei allen späteren Schmelzversuchen sind die beiden Modifikationen nebeneinander auskrystallisiert.

Durch Schmelzversuche an o-Methyl-mercapto-phenyl-thioglykolsäure und einigen anderen in dieser Arbeit neu beschriebenen Verbindungen wurde festgestellt, daß bei ihnen zwar keine makroskopisch erkennbare Isomerie vorliegt, aber wohl ein „kryptochemischer" Polymorphismus.[1]) (Die auf Tafel I beigefügten Mikroaufnahmen zeigen einige Beispiele.)

Hinsberg[2]) hat bei seinen isomeren Schwefelverbindungen durch Belichtung eine Form in die andere überführen können.

---

[1]) K. Schaum, Schaeling u. Klausing, Ann. Chem. **411**, 161 ff. (1916).

[2]) Ber. **39**, 2427 (1906).

Versuche, die in dieser Richtung angestellt worden sind, sind bis jetzt ohne Erfolg geblieben. Bei der Belichtung einer wäßrigen Lösung der weißen Form trat nach einer Stunde Belichtung eine starke Trübung auf, die Lösung machte einen kolloiden Eindruck. Nach weiterer Belichtung — im ganzen 6 Stunden — wurde die Trübung immer stärker, bis sich schließlich ein feiner gelblichweißer Niederschlag ausschied. Die Klärung dieser Verhältnisse muß einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Da die Säure in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, mußte bei der Messung der Leitfähigkeit mit $^1/_{2048}$ Mol Verdünnung begonnen werden, so daß sich die zweibasische Dissoziation bereits bemerkbar macht.

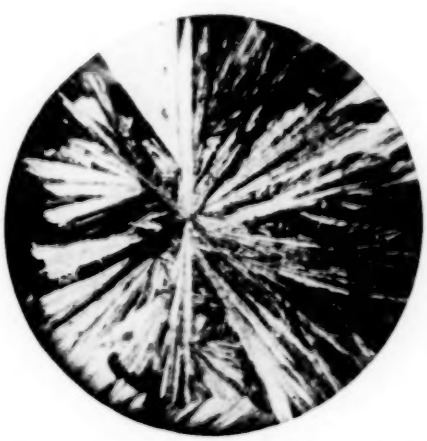
$\mu_\infty = 375$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
2048	224,51	59,86	0,04321
4096	272,95	72,78	0,04694

$K = 0{,}04507$

p-Phenylen-bis-thio-glykolsäure

o-Methyl-mercapto-phenyl-thio-glykolsäure



o-Methyl-mercapto-phenyl-thio-glykolsäure

Otto Behaghel

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Marburg

Über Ringsprengung und Ringbildung bei Cumarandionderivaten

Von

K. v. Auwers und **W. Herbener**

(Eingegangen am 26. August 1926)

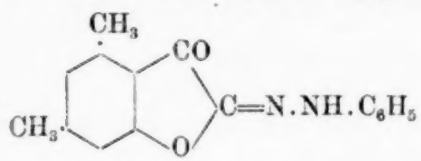
In früheren Untersuchungen[1]) hat der eine von uns mit seinen Mitarbeitern gezeigt, daß sowohl bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf phenolartige Substanzen, als auch bei der Kondensation von Chinonen und ortho-Diketonen mit Hydrazinen je nach der Natur der Stammsubstanz bald Oxyazokörper, bald Ketohydrazone entstehen. In der Absicht, einige ergänzende Versuchsreihen, die geplant, aber wegen anderer Arbeiten liegen geblieben waren, auszuführen, begannen wir die Umsetzung von Diazoverbindungen mit Cumaranonen und von Hydrazinen mit Cumarandionen erneut zu studieren.

Es war früher[2]) u. a. beobachtet worden, daß der aus 5-Methyl-cumaranon und Phenyldiazoniumchlorid entstehende Körper aller Wahrscheinlichkeit nach ein Phenylhydrazon ist, doch konnte dies nicht streng bewiesen werden, da die Darstellung von Acylderivaten, deren reduktive Spaltung die gewünschte Entscheidung gebracht haben würde, nicht gelang. Wir gingen daher diesmal vom 4,6-Dimethyl-cumaranon aus, in der Hoffnung, daß bei dessen Derivaten die nötigen Versuche durchführbar sein würden; zugleich sollte geprüft werden, ob die beiden zum Ringsauerstoff meta-ständigen Methylgruppen etwa, wie bei anderen Reaktionen, eine besondere Wirkung ausüben.

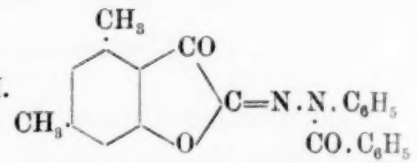
[1]) Ann. Chem. **359**, 336 (1908); **360**, 11 (1908); **378**, 210 (1910); **381**, 265 (1911). [2]) Ann. Chem. **381**, 268 (1911).

Bei der Kuppelung dieses Cumaranons mit Diazobenzolchlorid entstand ein orangeroter Körper, dessen Acylierung anfangs gleichfalls Schwierigkeiten bereitete, jedoch ließ er sich schließlich unter geeigneten Bedingungen glatt in ein Benzoylderivat überführen. Schon die Tatsache, daß diese Substanz fast farblos war, ließ in ihr ein Phenylhydrazonderivat vermuten, und tatsächlich lieferte sie bei vorsichtiger Reduktion ausschließlich Benzanilid, ohne eine Spur von Anilin. Daraus folgt auf Grund der früher festgestellten Gesetzmäßigkeiten, daß das Kondensationsprodukt und seine Benzoylverbindung den Formeln I und II entsprechen.

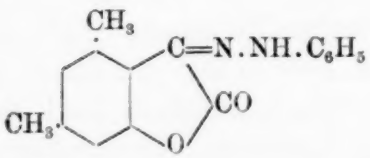
I.



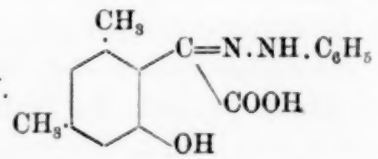
II.



III.



IV.



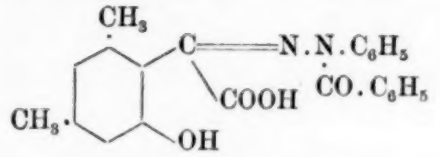
Daß das Phenylhydrazon I sich nicht, wie das entsprechende 5-Monomethylderivat, durch überschüssiges Phenylhydrazin in ein Osazon verwandeln ließ, beruht vermutlich auf der hindernden Wirkung des in 4-Stellung befindlichen Methyls.

Um auch das isomere β-Derivat III kennen zu lernen, kondensierte man das 4,6-Dimethyl-cumarandion mit Phenylhydrazin. Das Reaktionsprodukt ähnelte in allen Stücken der früher dargestellten analogen 5-Methylverbindung, insbesondere spaltete es bei der Behandlung mit alkoholischer Lauge den Furanring auf und ging in das Phenylhydrazon der freien 4,6-Dimethyl-2-oxy-phenyl-glyoxylsäure (IV) über. Daß dieses wenig beständig ist, indem es sich leicht unter Abspaltung von Wasser in die bicyclische Verbindung III zurückverwandelt, steht im Einklang mit zahlreichen früheren Beobachtungen, nach denen zum Phenolhydroxyl meta-ständiges Methyl den Ringschluß fördert.

Um so unerwarteter war das Verhalten des zweifach methylierten Cumarandions gegen *as*-Benzoyl-phenylhydrazin, denn an Stelle des normalen Kondensationsproduktes erhielt

man das Benzoyl-phenylhydrazon der Dimethyl-oxy-phenyl-glyoxylsäure (V). Trotz der Abwesenheit von Alkali

V.



war somit der Furanring gesprengt worden, während das β-Benzoyl-phenylhydrazon des 5-Methyl-cumarandions ein ganz beständiger Körper ist. Da in der Literatur bereits ähnliche Beobachtungen von anderer Seite[1]) über auffallende Unbeständigkeit gewisser Derivate von Cumarandionen vorliegen, hielten wir es für angezeigt, uns etwas näher mit diesen Erscheinungen zu beschäftigen.

Die Einzelheiten unserer Versuche finden sich im experimentellen Teil. Hier geben wir zunächst — unter Fortlassung einiger komplizierterer Substanzen — einen tabellarischen Überblick (S. 316) über die auf diesem Gebiet bis jetzt gemachten Feststellungen; die Formeln von Verbindungen, die nicht isoliert werden konnten und deren Existenzfähigkeit daher zweifelhaft erscheint, sind in Klammern gesetzt worden.

Zur näheren Erläuterung der Tabelle sei folgendes bemerkt:

Die Phenylhydrazone des nicht- und des zweifach-methylierten Cumarandions werden von alkoholischer Lauge sofort aufgespaltet, und ebenso leicht verwandeln sich umgekehrt die entstandenen Säuren in die Lactone zurück. Dagegen wird im Phenylhydrazon des einfach methylierten Cumarandions der Furanring nur allmählich aufgesprengt, und entsprechend zeigt die Säure geringere Neigung, das Lacton zurückzubilden. Ähnlich scheinen sich die zugehörigen Benzoylderivate zu verhalten, doch ließen sich hier die gegenseitigen Umwandlungen weniger genau verfolgen, da die Benzoylgruppe leicht abgespaltet wird, und dadurch Nebenreaktionen auftreten. Leichte Verseifbarkeit ist übrigens für alle diese Acylverbindungen charakteristisch.

Noch leichter scheinen die Methyl- und Benzyl-phenylhydrazone des Diketons und der Säure ineinander über-

[1]) Fries u. Pfaffendorf, Ber. 45, 154 (1912).

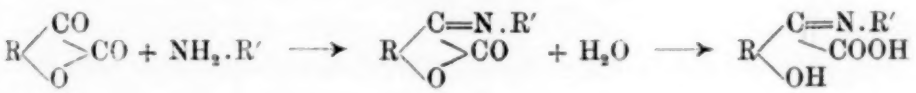
[1]) Fries u. Pfaffendorf, a. a. O., S. 157 f.

[2]) Auwers u. Apitz, Ann. Chem. 381, 270 ff. (1911).

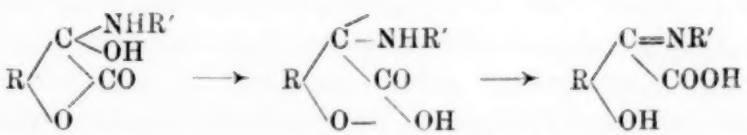
zugehen. Bei der Methylverbindung genügt die Berührung mit etwas Alkohol und Alkali, um den Ring zu sprengen, aber die Oxyglyoxylsäure liefert umgekehrt bereits freiwillig das Lacton zurück. Die Benzyl-phenylhydrazone ließen sich überhaupt nicht in reinem Zustand gewinnen; die Analysen der Präparate deuteten darauf hin, daß diese Gemische von mono- und bicyclischer Substanz darstellten, beide Körper also anscheinend einem Gleichgewicht untereinander zustreben.

Was die zweite Reihe der Kondensationsprodukte angeht, so haben bereits Fries und Pfaffendorf gezeigt, daß aus dem einfachsten Cumarandion und Anilin oder p-Dimethylamino-anilin auch in wasserfreien Medien nicht die Derivate des Diketons, sondern der Oxy-glyoxylsäure entstehen, und diese Säuren sich selbst durch kräftige, wasserentziehende Mittel nicht in ihre Lactone verwandeln lassen. Das gleiche trifft auch für die von uns untersuchten Fälle zu. Hinzugefügt sei noch, daß nach Fries auch aus o-Phenylendiamin und Cumarandion unter Ringsprengung ein Säurederivat gebildet wird.

Ob sich die Bildung der monocyclischen Verbindungen in zwei Phasen vollzieht nach dem Schema:



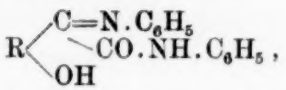
ist fraglich. Näher liegt vielleicht die Annahme, daß sich der ganze Vorgang intramolekular abspielt, etwa in folgender Weise:



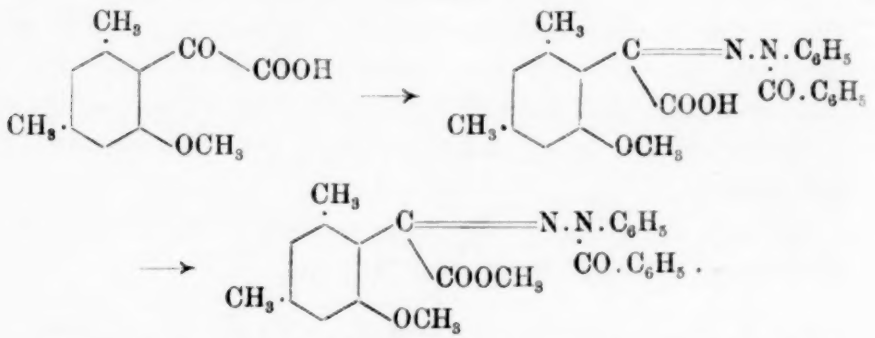
Daß die Reaktionsprodukte tatsächlich Anile und Hydrazone von Oxy-phenyl-glyoxylsäuren und nicht etwa deren Anilide und Hydrazide sind:

geht aus den Eigenschaften dieser Verbindungen hervor. Denn

ihre glatte Löslichkeit in wäßriger Soda beweist ihre Säurenatur; Anil-anilide von der Form



wie sie aus dem einfachsten und dem zweifach methylierten Cumarandion hergestellt wurden, lösen sich nur in Ätzalkalien. Außerdem wurde die Konstitution des aus dem Dimethylcumarandion und Benzoyl-phenylhydrazin gewonnenen Produktes noch auf folgende Weise bewiesen. Einerseits methylierte man den Körper in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat; andererseits kondensierte man die 4,6-Dimethyl-2-methoxy-phenylglyoxylsäure mit Benzoyl-phenylhydrazin und veresterte die entstandene Säure:



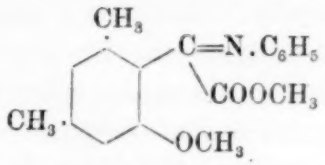
Der erhaltene Äther-Ester war identisch mit dem auf dem ersten Wege gewonnenen Methylierungsprodukt, und damit war die Struktur des Ausgangsmaterials bewiesen.

Erwähnt sei noch, daß nach Fries und Pfaffendorf die aus Cumarandion und p-Dimethylamino-anilin entstehende Verbindung gänzlich verschieden von dem isomeren Anilid ist, denn die erste konnte auf keine Weise in eine bicyclische Substanz verwandelt werden, während die zweite umgekehrt so leicht Ringschluß erleidet, daß ihre Reindarstellung nicht möglich war.

Nicht nur die Entstehung jener Anile und Hydrazone von Oxy-glyoxylsäuren an Stelle von Cumarandionderivaten ist auffallend, sondern auch in ihrem chemischen Verhalten findet man unerwartete Züge. Vor allem überrascht die Beständigkeit mancher dieser Substanzen gegen verseifende Mittel. So kann z. B. das Anil VI $^1/_4$ Stunde mit alkoholischer Salz-

säure gekocht werden, ohne daß es sich verändert, während bekanntlich Schiffsche Basen aller Art in der Regel mit

VI.



größter Leichtigkeit durch Säuren in ihre Komponenten zerlegt werden. Auch gegen kochende alkoholische Natronlauge ist die Substanz recht widerstandsfähig, die Estergruppe zeigt also gleichfalls nicht die gewöhnliche Reaktionsfähigkeit. Über den Grund dieser Erscheinungen läßt sich nichts Sicheres sagen, so lange nicht eine größere Zahl derartiger Substanzen systematisch auf ihre Verseifbarkeit hin untersucht ist.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß nach früheren Untersuchungen[1]) Methyl in meta-Stellung zu phenolischem Hydroxyl die Bildung bicyclischer Systeme erleichtert; ebenso erhöht Methyl, das zu dem Furansauerstoff meta-ständig ist, die Festigkeit des sauerstoffhaltigen Ringes. Daß diese Regel bei den hier besprochenen Abkömmlingen des Cumarandions nicht zutrifft, überraschte zuerst; bei näherer Überlegung steht aber diese Tatsache keineswegs im Widerspruch mit den früheren Beobachtungen. Denn wie die Cumarandione selber, sind auch ihre Umwandlungsprodukte mit Aminen und Hydrazinen nichts anderes als Lactone, d. h. Substanzen, bei denen die Ringstruktur sozusagen nur etwas Zufälliges, nicht den chemischen Charakter Bedingendes ist. Diese Körper lassen sich daher nicht ohne weiteres mit den Cumaranonen und ähnlichen heterocyclischen Verbindungen vergleichen. Eine grundsätzliche Verschiedenheit liegt schon darin, daß bei den Cumaranonen Neigung zum Ringschluß und Festigkeit des gebildeten Ringes parallel gehen, während man bei den Derivaten des Cumarandions unter Umständen beobachtet, daß gewisse Veränderungen im Molekül sowohl die Bildung als auch die Sprengung des Ringes begünstigen. Es handelt sich also bei diesen Lactonen um lockerere Gebilde, die sich leichter zusammenschließen, aber auch leichter zerfallen.

---

[1]) Vgl. Ann. Chem. 421, 108 (1920).

Aus welchem Grunde dabei Zahl oder Stellung der Methylgruppen eine Rolle spielt, ist eine Frage, die sich zurzeit nicht beantworten läßt. Eher kann man sich vielleicht über die Wirkung der Substituenten im Fünfring eine Vorstellung bilden. Zwei Faktoren könnten hier von Einfluß sein: die Schwere der verschiedenen Gruppen und ihr chemischer Charakter. Wenn man sieht, daß z. B. das β-Phenylhydrazon des Dimethyl-cumarandions beständig ist, durch Einführung eines Acetyls oder Benzoyls aber der Furanring auseinanderbricht, so könnte man darin eine mechanische Wirkung der Belastung erblicken, die der Ring nicht aushält. Jedoch wird der Zutritt eines Benzoyls vom Phenylhydrazon des einfach methylierten Cumarandions ertragen, und selbst das zweifach methylierte Homologe vermag ein Benzyl, das zwar leichter als Benzoyl, aber schwerer als Acetyl ist, aufzunehmen, ohne daß dem Anschein nach der Fünfring seine Beständigkeit völlig verliert, wenn sie auch stark geschwächt erscheint. Somit hat diese mechanische Hypothese wenig für sich.

Vergleicht man die stickstoffhaltigen Substituenten dieser Lactone und Oxyglyoxylsäure hinsichtlich ihrer Natur, so findet man, daß alle einfachen Phenylhydrazone, sowie das Methyl- und Benzyl-phenylhydrazon in beiden Formen existieren können; tritt dagegen ein Acyl in den Rest des Phenylhydrazins, so wird — mit Ausnahme des Derivates vom 5-Methyl-cumarandion — die Lactonform unbeständig; ebenso wirkt Ersatz des Phenylhydrazinrestes durch den Rest des Anilins. Nun ist Phenylhydrazin eine wesentlich stärkere Base als Anilin; man kann daher annehmen, daß Ersatz des Ketonsauerstoffs in einer α-Ketosäure durch die Gruppe $=N.NH.C_6H_5$ zu einer schwächeren Säure führen wird, als wenn an Stelle jenes Sauerstoffs das Radikal $=N.C_6H_5$ tritt. Besteht aber zwischen der Neigung einer γ-Oxycarbonsäure zur Lactonbildung und ihrer Stärke ein gesetzmäßiger Zusammenhang, so könnte das verschiedene Verhalten der Phenyl- und Alkyl-phenyl-hydrazone einerseits, der Acyl-phenylhydrazone und Anile andererseits in dem Unterschied der Basizität ihrer Substituenten eine Erklärung finden.

Leider wissen wir nichts Sicheres darüber, ob und wieweit die Stärke einer Oxysäure ihre Neigung zur Lactonbildung

beeinflußt. Allerdings haben Henry[1]) und Hjelt[2]) Studien über die Geschwindigkeit der Lactonbildung und das Gleichgewicht zwischen Oxysäure und Lacton angestellt, die von anderen Forschern[3]) ergänzt und teilweise berichtigt worden sind, aber diese Untersuchungen müßten durch die Bestimmung von Affinitätskonstanten ergänzt werden, wenn sie auf die hier aufgeworfene Frage Antwort geben sollten. Ferner wäre es erforderlich, die Stärke von Anilen, Phenylhydrazonen usw. von Ketonsäuren zu messen, denn es ist fraglich, ob die Acidität dieser Verbindungen in dem oben angenommenen Sinn ändert.

Daß in einzelnen Fällen die stärkere Oxysäure weniger zur Lactonbildung neigt, als die schwächere, scheint aus manchen Beobachtungen hervorzugehen, doch fragt es sich, ob die betreffenden Unterschiede wirklich durch die ungleiche Stärke der Säuren und nicht etwa durch Verschiedenheiten der Struktur bedingt sind. Denn umgekehrt ist festgestellt worden, daß ungefähr gleich starke Säuren mit recht verschiedener Leichtigkeit in ihre Lactone übergehen können. Ein Beispiel hierfür bieten die γ-Oxybuttersäure und die γ-Oxyvaleriansäure, denn unter Fittigs Leitung ausgeführte Versuche von Chanlaroff[4]) und Rühlmann[5]) ergaben, daß in siedender 1 prozent. wäßriger Lösung das Gleichgewicht zwischen Oxybuttersäure und Butyrolacton dem Verhältnis 20 : 80 entspricht, bei der γ-Oxyvaleriansäure und ihrem Lacton dagegen der Gleichgewichtszustand bereits erreicht ist, wenn 6,6 % Säure neben 93,4 % Lacton vorhanden sind.

Angesichts dieser ungeklärten Verhältnisse müssen wir uns vorläufig damit begnügen, auf die Möglichkeit des oben angedeuteten Zusammenhanges hingewiesen zu haben, und das weitere der experimentellen Prüfung überlassen.

Nur kurz sei auf ein letztes Moment hingewiesen, daß eine Rolle spielen könnte, nämlich die sterische Konfiguration der Anile und Hydrazone dieser Oxyglyoxylsäuren. Man

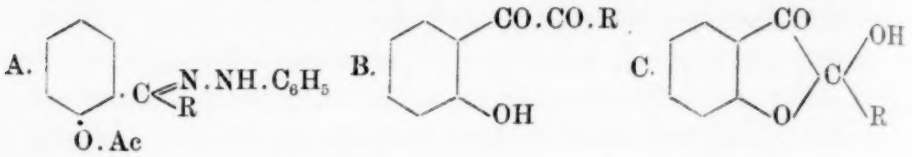
[1]) Ph. Ch. **10**, 96 (1892).

[2]) Vgl. Ahrenssche Sammlung **8**, 83 (1903).

[3]) Johansson u. Sebelius, Ber. **51**, 418 (1918); Taylor u. Close, Am. Soc. **39**, 422 (1917); Kailan, Ph. Ch. **94**, 111 (1920); **101**, 63 (1922).

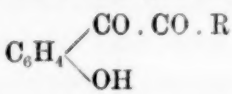
[4]) Ann. Chem. **226**, 334 (1884). [5]) A. a. O., S. 344.

hat seinerzeit beobachtet[1]), daß in Phenylhydrazonen vom Schema A der Säurerest nicht in der üblichen Weise vom

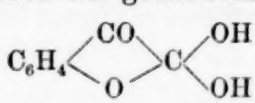


Sauerstoff zum Stickstoff wandern kann, sobald R ein umfangreicheres Radikal ist. Die damals ausgesprochene Vermutung, daß R infolge seiner räumlichen Lage als Hemmnis wirke, konnte durch spätere Versuche über entsprechende Derivate von Oxyhydrindonen gestützt werden.[2]) Es wäre denkbar, daß ähnlich im vorliegenden Fall die verschiedenen stickstoffhaltigen Gruppen je nach der größeren oder geringeren Beweglichkeit und je nach ihrem kleineren oder größeren Umfang die Annäherung zwischen Hydroxyl- und Carboxylgruppe entweder gestatten oder hindern könnten. Bestimmtes kann aber auch hierüber zurzeit noch nicht ausgesagt werden.

Bei den vorstehenden Betrachtungen ist stillschweigend angenommen worden, daß die verschiedenen Oxy-phenylglyoxylsäuren tatsächlich die ihren Namen entsprechende Struktur besitzen, d. h. monocyclische α-Ketonsäuren sind. Von vornherein sicher ist dies jedoch nicht, denn es hat sich gezeigt, daß Verbindungen vom allgemeinen Typus



in den beiden Formen B und C auftreten können, und daß die Natur von R darüber entscheidet, welche von ihnen die bevorzugte ist.[3]) Wenn R ein Alkyl ist, so pflegen die Substanzen in der bicyclischen Form C zu bestehen, während in dem Fall R = Phenyl bis jetzt nur das monocyclische Oxydiketon erhalten wurde. Für die einfachste o-Oxyphenylglyoxylsäure kommt daher neben der gebräuchlichen Formel das Symbol

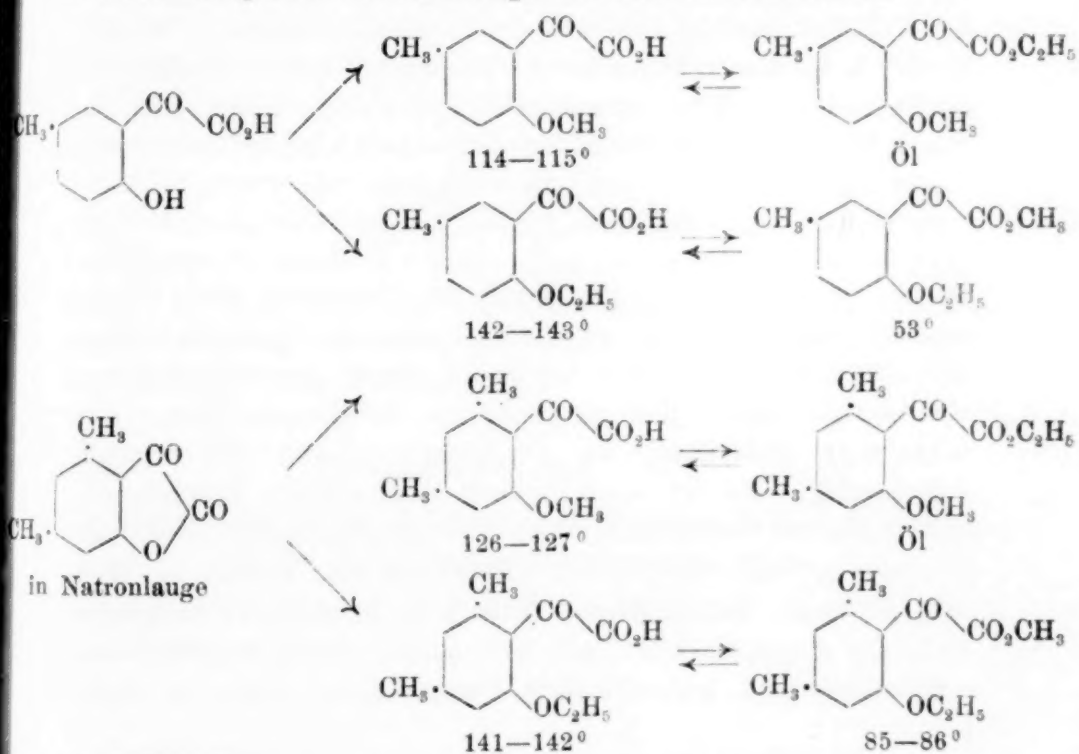


in Betracht.

[1]) Auwers u. Dannehl, Ann. Chem. **365**, 288, 343 (1909).
[2]) Auwers, Hilliger u. Wulf, Ann. Chem. **429**, 197 (1922).
[3]) Auwers, Ber. **47**, 3292 (1914); **53**, 2271 (1920).

Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, haben wir gemischte Äther-Ester zweier Oxy-phenyl-glyoxylsäuren auf verschiedenen Wegen dargestellt und miteinander verglichen. Führt man nämlich eine dieser Säuren zunächst in Äther mit den Radikalen R und R′ über und verestert dann diese Äthersäuren umgekehrt mit den Alkoholen R′.OH und R.OH, so müssen die Endprodukte der beiden Versuchsreihen verschieden voneinander sein, wenn die Ausgangssubstanz tatsächlich eine Phenolglyoxylsäure, dagegen gleich, wenn sie bicyclisch gebaut war.

Zuerst gingen wir von der einfachen o-Oxy-phenyl-glyoxylsäure aus; da aber in diesem Fall die Endprodukte beider Versuchsreihen Öle waren, deren Identifizierung Schwierigkeiten bot, verwendeten wir darauf das 5-Methyl- und das 4,6-Dimethyl-derivat jener Säure.[1]) Das Ergebnis dieser Versuche ist in den folgenden Formelreihen zusammengefaßt; die Zahlen geben die Schmelzpunkte der Substanzen an.

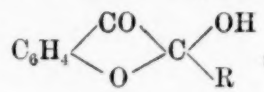


[1]) Diese Arbeit wurde bereits im Jahre 1914 von Herrn W. Gaertner begonnen, doch fiel dieser zu besonderen Hoffnungen berechtigende junge Chemiker im Kriege.

Die Verschiedenheit der paarweise isomeren Äther–Ester liegt klar zutage; außerdem lieferte jedes dieser Endprodukte bei der partiellen Verseifung durch kochende alkoholische Lauge die Äthersäure, aus der es entstanden war, zurück; ein weiterer Beweis für die verschiedenartige Bindung der Alkyle in diesen Substanzen.

Bemerkt sei, daß sich die 2-Äthoxy-4,6-dimethyl-phenylglyoxylsäure bei der Destillation im Vakuum in zweifacher Weise zersetzte. Ein Teil ging durch Abspaltung von Kohlenoxyd in die 2-Oxy-4,6-dimethyl-benzoesäure über, ein anderer verwandelte sich durch Verlust der ganzen Seitenkette in den Äthyläther des sym. m-Xylenols.

Allerdings ist durch jene Versuche zunächst nur bewiesen, daß die Natriumsalze der beiden Säuren, aus denen die Alkoxysäuren durch Behandlung mit Dialkylsulfat gewonnen wurden, monocyclische Substanzen sind; theoretisch besteht die Möglichkeit, daß im Gegensatz dazu die freien Verbindungen doch Lactonhydrate sind. Indessen ist dies ernstlich kaum in Betracht zu ziehen. Erstens spricht dagegen das Verhalten der aus o-Oxy-phenyl-diketonen freiwillig durch Ringschluß entstehenden Oxy-cumaranone vom Schema



die bei der Behandlung mit Alkali den Furanring nicht öffnen, sondern Salze von der gleichen bicyclischen Struktur bilden. Allerdings kommt diesem Argument wegen der verschiedenen chemischen Natur der verglichenen Substanzen keine entscheidende Bedeutung zu. Wichtiger scheint uns folgende Überlegung: Es ist eine vielfach beobachtete Erscheinung, daß gefärbte Polyketone, deren Carbonylgruppen direkt aneinander gereiht sind, durch Anziehung von Wasser in farblose Hydrate übergehen.[1]) Äußerlich betrachtet, benehmen sich das Cumarandion und eine Reihe seiner Substitutionsprodukte genau so, und man könnte daher auch in diesen

[1]) Eine Ausnahme von dieser Regel bilden nach Fries [Ber. 42, 234 (1909)] die Hydrate einiger o-Oxy-phenyl-glyoxylsäuren, die im Gegensatz zu den fast farblosen wasserfreien Säuren mehr oder weniger lebhaft gelb gefärbt sind.

Fällen an eine Hydratbildung ohne Ringsprengung denken. Aber man beobachtet auch den umgekehrten Vorgang. Beispielsweise fanden schon Stollé und Knebel[1]), daß die aus dem Alkalisalz der 4,6-Dimethyl-2-oxy-phenyl-glyoxylsäure beim Ansäuern entstehende farblose Substanz sofort in das gelbgefärbte Dimethyl-cumarandion übergeht. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß im Gegensatz zu den erwähnten Polyketonen diese Ketolactone bald mit der größten Leichtigkeit Hydrate bilden, bald aus solchen Hydraten, noch dazu in Gegenwart von Wasser, ein Molekül Hydratwasser abspalten sollten. Wohl aber läßt sich dieses unterschiedliche Verhalten mit dem vereinigen, was wir über die Gleichgewichte zwischen Oxysäuren und Lactonen wissen. Wenn in dem oben angeführten Beispiel zwei nahe verwandte Oxysäuren sich in ihrer Neigung zur Lactonbildung erheblich unterscheiden, kann es nicht allzusehr befremden, daß — aus vorläufig unbekannten Gründen — auch Zahl und Stellung von Methylgruppen im Benzolkern der Oxyphenyl-glyoxylsäuren einen tiefgehenden Einfluß auf die Beziehungen zwischen ihnen und ihren Lactonen ausüben. Etwas sonderbar berührt nur der Umstand, daß bei der 4,6-Dimethyl-2-oxy-phenyl-glyoxylsäure selber die beiden zum Hydroxyl meta-ständigen Methylgruppen in gewohnter Weise den Ringschluß erleichtern, während sie bei den Anilen und Hydrazonen der Säure in dieser Hinsicht gänzlich versagen. Diese Tatsache beweist erneut, daß bei derartigen Umwandlungen eine ganze Reihe von Faktoren ins Spiel kommt, von denen wir bis jetzt nur einen Teil kennen.

Experimenteller Teil

I. Abkömmlinge des 4,6-Dimethyl-cumarandions[2]) und der 2-Oxy-4,6-dimethyl-phenyl-glyoxylsäure.[2])

α-Phenylhydrazon des Diketons. Zu einer Lösung von 4,6-Dimethyl-cumaranon[3]) in der 10fachen Menge Eisessig ließ man eine konzentrierte wäßrige Lösung der äquimole-

[1]) Ber. **54**, 1217 (1921).

[2]) Im folgenden werden diese beiden Substanzen der Kürze halber als „Diketon“ und „Säure“ bezeichnet.

[3]) Auwers, Ber. **49**, 816 (1916).

kularen Menge Phenyldiazoniumchlorid fließen. Im Laufe einiger Stunden schied sich der größte Teil des Hydrazons aus; den Rest erhielt man durch Abstumpfen der Flüssigkeit mit Soda. Orangerote, glänzende Nadeln und Blättchen aus Methylalkohol. Schmp. 155°—156°. Leicht löslich in Benzol und Aceton, mäßig in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin. Von konzentrierter Schwefelsäure wird die Substanz mit carminroter Farbe aufgenommen.

0,1060 g gaben 0,2804 g CO_2 und 0,0524 g H_2O.
0,1740 g „ 16,5 ccm N bei 17° und 727 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2N_2$:		Gefunden:
C	72,1	72,2 %
H	5,3	5,5 „
N	10,5	10,5 „

Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad oder auch auf höhere Temperatur blieb das Hydrazon unverändert.

Versuche, das Hydrazon nach Schotten-Baumann oder in Aceton[1]) oder in Pyridin bei Zimmertemperatur zu benzoylieren, waren erfolglos. Glatt trat dagegen die gewünschte Umsetzung ein, als man zu einer heißen — tiefroten — Lösung der Substanz (2 g) in der doppelten Menge Pyridin Benzoylchlorid (1,5 g) fügte, denn die Flüssigkeit war nach kurzer Zeit nur noch schwach rosa gefärbt. Das nach dem Eintragen in verdünnte Schwefelsäure bald erstarrte Reaktionsprodukt wurde erst mit Äther verrieben und dann aus einer Mischung von Benzol und Schwerbenzin umkrystallisiert. Das α-Benzoylphenylhydrazon bildet ganz schwach gelb gefärbte, körnige Krystalle vom Schmp. 182—183°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, schwerer in Äther und Benzin. Von Natronlauge wird der Körper merklich mit roter Farbe aufgenommen; seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orangerot. Wird sehr leicht verseift, z. B. schon durch längeres Kochen mit verdünntem Alkohol.

0,1256 g gaben 8,3 ccm N bei 15° und 747 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{18}O_2N_2$:		Gefunden:
N	7,6	7,6 %

Zur reduktiven Spaltung digerierte man 0,5 g der Substanz in Alkohol und Eisessig mit Zinkstaub. Als man nach

[1]) Vgl. Ann. Chem. 378, 232 (1910).

1 Stunde das Filtrat vom Zinkschlamm mit Soda abstumpfte, fiel Benzanilid aus; Anilin war auch nicht spurenweise entstanden.

β-Phenylhydrazon des Diketons. Das Ausgangsmaterial für diese Verbindung, das 4,6-Dimethyl-cumarandion, stellten wir nach dem Verfahren von Stollé und Knebel[1]) aus *sym. m*-Xylenol und Oxalylchlorid dar. Sowohl vom Xylenyl-oxalsäurechlorid, dem Zwischenkörper der Reaktion, als auch vom Diketon wurden 90% der theoretischen Ausbeute gewonnen. Den Siedepunkt des Chlorids unter 12 mm Druck fanden wir bei 124—126°; St. und Kn.: 128°; den Schmelzpunkt des Cumarandions, wie angegeben, bei 144°.

Äquimolekulare Mengen Diketon und salzsaures Phenylhydrazin wurden 5 Min. mit Eisessig gekocht. Das beim Verdünnen mit Wasser ausfallende Phenylhydrazon besaß den Schmelzpunkt 151—152° und änderte ihn bei mehrfachem Umkrystallisieren aus Wasser nicht. Lange, goldgelbe, verfilzte Nadeln. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroin.

0,1432 g gaben 13,8 ccm N bei 23° und 735 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2N_2$:		Gefunden:
N	10,5	10,4 %

Phenylhydrazon der Säure. Löst man das eben beschriebene Phenylhydrazon in kalter 2proz. alkoholischer Natronlauge, so ist die Umwandlung in das Hydrazon der Säure schon nach 2 Minuten vollendet, denn der beim Ansäuern ausfallende Körper löst sich glatt in Soda. Citronengelbe rhombische Blättchen aus Methylalkohol. Schmp. 117°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol. Von Natronlauge und Soda wird die Substanz mit gelber, von konzentrierter Schwefelsäure mit tiefroter Farbe aufgenommen.

0,1568 g gaben 14,1 ccm N bei 23° und 735 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3N_2$:		Gefunden:
N	9,9	9,7 %

[1]) Ber. **54**, 1217 (1921). — Für freundliche Mitteilung genauer Arbeitsvorschriften sind wir den Herren Stollé und Knebel zu großem Dank verpflichtet.

Beim Trocknen auf dem Wasserbad oder beim Aufbewahren im Exsiccator über Schwefelsäure verwandelt sich die Verbindung in das Hydrazon vom Schmp. 152° zurück.

Benzoyl-phenylhydrazon der Säure. Zu einer kalten Lösung von 2 g des Cumarandions in 50 ccm Methylalkohol gab man 2,44 g *as.* Benzoylphenylhydrazin, die in der berechneten Menge verdünnter Salzsäure aufgelöst waren. Als man nach $^1/_2$ Std. mit Wasser versetzte, schieden sich schmutziggelbe Flocken aus, die man durch mehrfaches Verreiben mit Äther und Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol reinigte. Farblose, kleine Nädelchen vom Schmp. 96—98°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, etwas schwerer in Äther, wenig in Ligroin. Löst sich glatt in Natronlauge und Soda und kommt beim Ansäuern mit Essigsäure unverändert wieder heraus. Leicht verseifbar.

0,1102 g gaben 0,2864 g CO_2 und 0,0534 g H_2O.
0,1456 g „ 9,1 ccm N bei 19° und 750 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{20}O_4N_2$:		Gefunden:
C	71,1	70,9 %
H	5,2	5,4 „
N	7,2	7,1 „

Die reduktive Spaltung lieferte ausschließlich Benzanilid, kein Anilin.

Um dem Körper Wasser zu entziehen, ließ man ihn längere Zeit in benzolischer Lösung über Phosphorpentoxyd stehen, jedoch fiel er auf Zusatz von Ligroin unverändert wieder aus. Ebensowenig trat Ringschluß ein, als man ihn in Eisessig, der mit einem Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt war, bei Zimmertemperatur stehen ließ.

Um den Dimethyl-äther-ester der Verbindung zu gewinnen, löste man sie in 15prozent. Kalilauge und schüttelte unter Eiskühlung mit Dimethylsulfat. Der ausgeschiedene gelbe Sirup erstarrte beim Verreiben mit Äther zu einem farblosen Krystallpulver, das man mit verdünnter Lauge verrieb und aus Methylalkohol umkrystallisierte. Farblose, glasglänzende, flache Nadeln vom Schmp. 147°. Im allgemeinen leicht löslich, jedoch nur mäßig in Methylalkohol und schwer in Ligroin.

0,1026 g gaben 0,2704 g CO_2 und 0,0522 g H_2O.

Ber. für $C_{25}H_{24}O_4N_2$: C 72,1, H 5,8. Gef.: C 71,9, H 5,7 %.
„ „ $C_{24}H_{22}O_4N_2$: C 71,6, H 5,5 %.

Die Analyse erlaubt keine Entscheidung zwischen der Formel eines Mono- oder eines Di-methylderivates; da aber der Körper in Alkali ganz unlöslich ist, muß in ihm der Äther-Ester vorliegen. Auch nach $^1/_4$stünd. Kochen mit alkoholischer Lauge war eine Probe noch alkaliunlöslich, jedoch war der Schmelzpunkt erheblich gesunken und die Substanz gerötet, vermutlich weil Benzoyl abgespaltet worden war.

Ein Monomethylderivat, und zwar den Methyl-äther, erhielt man, als man die 2-Methoxy-4,6-dimethyl-phenylglyoxylsäure (s. unten) in methylalkoholischer Lösung mit salzsaurem *as.* Benzoyl-phenylhydrazin kondensierte. Farbloses Krystallpulver vom Schmelzp. 143—144°. Ähnelt in seinen Löslichkeitsverhältnissen der Dimethylverbindung, ist aber in Soda löslich.

0,1156 g gaben 7,0 ccm N bei 16° und 754 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{22}O_4N_2$:		Gefunden:
N	7,0	7,0 %

Das Silbersalz der Substanz, das man aus dem Ammoniumsalz und Silbernitrat als weißes Pulver erhielt, schüttelte man in absoluter ätherischer Aufschlämmung mit der $1^1/_2$fach molekularen Menge Jodmethyl. Schon nach 5 Min. war die Umsetzung beendet. Das Filtrat vom Jodsilber hinterließ beim Eindunsten einen Körper, der nach Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften identisch war mit dem beschriebenen Dimethyl-äther-ester.

Acetyl-phenylhydrazon der Säure. Zu der kochenden Lösung von 0,62 g Diketon in 5 ccm Methylalkohol gab man 0,5 g *as.* Acetyl-phenylhydrazin in ebenfalls 5 ccm Methylalkohol. Das beim Erkalten ausfallende, halbfeste, gelbe Produkt löste man in kalter verdünnter Natronlauge, filtrierte, fällte mit Salzsäure wieder aus und krystallisierte die Substanz 2mal aus Methylalkohol und 1mal aus Eisessig um. Goldgelbe, glänzende, konzentrisch verwachsene Nadeln vom Schmp. 141° bis 142°. Löst sich glatt in Soda; in den meisten organischen Mitteln mehr oder weniger leicht löslich, schwer in Ligroin.

0,0962 g gaben 0,2322 g CO_2 und 0,0476 g H_2O.
0,1078 g „ 8,5 ccm N bei 21° und 746 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_4N_2$:		Gefunden:
C	66,2	65,8 %
H	5,6	5,5 „
N	8,6	8,8 „

β-Methyl-phenyl-hydrazon des Diketons. Wird entsprechend dem Phenylhydrazon aus den Komponenten gewonnen und besitzt auch die gleichen Löslichkeitsverhältnisse. Orangerote Nadeln aus Alkohol. Schmp. 142°.

0,0944 g gaben 8,3 ccm N bei 14° und 740 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2N_2$:		Gefunden:
N	10,0	10,0 %

Befeuchtet man die Substanz mit Alkohol, so wird sie von verdünnter Natronlauge sofort aufgenommen und beim Ansäuern fällt die entstandene Säure in schmutzig-grünen Flocken aus, verwandelt sich aber beim Stehen in der sauren Flüssigkeit oder beim Aufbewahren rasch in die bicyclische Verbindung zurück. Aus demselben Grund findet man auch den Schmelzpunkt des Niederschlages bei 142°.

β-Benzyl-phenyl-hydrazon des Diketons. Wurde wie das Benzoyl-phenylhydrazon dargestellt. Das schwach gelbe, flockige Rohprodukt verrieb man mit Äther und fällte es mehrfach aus Methylalkohol und aus Eisessig unter Vermeidung von Erwärmung durch Wasser aus, bis es konstant bei 148—150° schmolz. Gelbliches, voluminöses, krystallinisches Pulver. In den gebräuchlichen organischen Mitteln, außer Ligroin, löslich. Wird von verdünnter Natronlauge aufgenommen, aber nicht von Soda. Fällte man aber die Substanz vorsichtig aus der alkalischen Lösung wieder aus, so ging ein merklicher Teil des Niederschlages in Soda wieder hinein.

Die Analysen eines Präparates, das 3 Tage im Vakuumexsiccator getrocknet worden war, lieferten Werte, die zwischen denen lagen, die sich für die Benzyl-phenyl-hydrazone des Diketons und der Säure berechnen.

0,0782 g gaben 0,2154 g CO_2 und 0,0436 g H_2O.
0,1072 g „ 0,2916 g CO_2 „ 0,0596 g H_2O.
0,1186 g „ 0,3292 g CO_2 „ 0,0648 g H_2O.
0,1060 g „ 0,2926 g CO_2 „ 0,0584 g H_2O.
0,0954 g „ 6,6 ccm N bei 21° und 744 mm.

Ber. f. $C_{23}H_{22}O_3N_2$: C 73,8, H 5,9, N 7,5. Gef.: C 75,1, 74,2, 75,7, 75,3 %
„ f. $C_{23}H_{20}O_2N_2$: C 77,5, H 5,7, N 7,9. „ H 6,2, 6,2, 6,1, 6,2 „
N 7,7 %

Eine Probe, die 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt worden war, hatte sich gelb gefärbt, schmolz bei 151° und gab mit dem Phenylhydrazon des Diketons keine Schmelzpunktserniedrigung, der Benzylrest war also abgespaltet worden.

Anil der Säure. Kocht man eine alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen Diketon und Anilin kurz auf und verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser, so fällt das Anil aus. Farblose Nädelchen aus verdünntem Methylalkohol. Schmilzt bei 123—124° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in organischen Mitteln, außer Ligroin. Wird von Natronlauge und Soda aufgenommen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rot.

0,1174 g gaben 5,5 ccm N bei 25° und 746 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_3N$:		Gefunden:
N	5,2	5,1 %

Schon beim Kochen mit verdünntem Alkohol wird der Anilinrest abgespaltet, sehr rasch durch Säuren. Auch bei längerem Aufbewahren verschmiert der Körper unter Abspaltung von Anilin. Beispielsweise war ein Präparat nach $^1/_2$ Jahr völlig sodaunlöslich, und aus einer Lösung in Natronlauge erhielt man reines Cumarandion.

Auch als man Anilin auf das Cumarandion in Eisessig einwirken ließ, entstand das Anil der Säure.

Durch Schütteln mit Alkali und Dimethylsulfat verwandelte man die Verbindung in ihren Dimethyl-äther-ester, der aus verdünntem Methylalkohol in derben, glänzenden, durchsichtigen Nadeln krystallisiert und bei 110—111° schmilzt. Leicht löslich in den üblichen organischen Mitteln, außer Ligroin.

0,1196 g gaben 0,3188 g CO_2 und 0,0688 g H_2O.
0,0676 g „ 2,7 ccm N bei 17° und 742 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{19}O_3N$:		Gefunden:
C	72,7	72,7 %
H	6,4	6,4 „
N	4,7	4,5 „

Der Körper wurde weder durch $^1/_2$stünd. Kochen mit alkoholischer Lauge, noch durch $^1/_4$stünd. Kochen mit alkoholischer Salzsäure oder mit verdünnter Essigsäure verändert.

Das Anil-anilid der Säure entstand, wenn man auf das Cumarandion in essigsaurer Lösung 2 Molgew. Anilin einwirken ließ. Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmilzt unter vorhergehendem Schrumpfen bei 194—195°. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Ligroin. Wäßrige Natronlauge nimmt den Körper in der Kälte nur schwer auf; beim Ansäuern fällt er im wesentlichen unverändert wieder aus. Durch Säure werden beide Anilinreste abgespaltet, und man erhält das Cumarandion zurück.

0,1078 g gaben 0,3052 g CO_2 und 0,0552 g H_2O.
0,1094 g „ 8,3 ccm N bei 25° und 748 mm.
0,1290 g „ 9,6 ccm N bei 29° „ 746 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{20}O_2N_2$:		Gefunden:	
C	76,7	77,1	— %
H	5,9	5,7	— „
N	8,1	8,3	8,1 „

Anhang: Derivate der o-Oxy-phenyl-glyoxylsäure.

Benzoyl-phenylhydrazon. Wie das höhere Homologe gewonnen. Da die Substanz sich nicht umkrystallisieren ließ, wurde sie zur Reinigung 2mal in Lauge gelöst und durch Säure wieder ausgefällt. Gelbe Flocken, die sich in den gebräuchlichen organischen Mitteln und in Soda leicht lösen. Das Präparat schmolz unscharf zwischen 60° und 70° und wurde von konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe aufgenommen.

0,1180 g gaben 8,4 ccm N bei 25° und 748 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{16}O_4N_2$:		Gefunden:
N	7,8	7,8 %

Anil-anilid.[1]) Feine, gelbliche, asbestartige Nadeln aus Methylalkohol. Schmp. 177—178°.

0,1933 g gaben 0,5383 g CO_2 uud 0,0893 g H_2O.
0,1895 g „ 14,75 ccm N bei 18° und 753 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_2N_2$:		Gefunden:
C	75,9	75,9 %
H	5,1	5,1 „
N	8,9	8,9 „

[1]) Von Hrn. Gaertner dargestellt.

p-Nitrophenylhydrazon des Äthylesters.[1]) Goldgelbe, harte Krystalle aus Methylalkohol oder Benzol + Benzin. Schmp. 129—130°. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol, schwer in Benzin.

0,1718 g gaben 0,3679 g CO_2 und 0,0728 g H_2O.
0,2275 g „ 25,65 ccm trockenen N bei 16° und 748 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_5N_3$:		Gefunden:
C	58,3	58,4 %
H	4,6	4,7 „
N	12,8	13,0 „

II. Äther und Ester der 5-Methyl- und der 4,6-Dimethyl-phenyl-glyoxylsäure.

Zur Darstellung der Äther löste man die 5-Methyl-2-oxy-phenyl-glyoxylsäure[2]) oder das 4,6-Dimethyl-cumarandion in etwa 5prozent. Kalilauge und schüttelte bei ungefähr 50° mit Dimethyl- oder Diäthyl-sulfat unter wiederholtem Nachgeben kleiner Mengen Lauge, bis die anfangs tiefgelbe Lösung nur noch schwach gelblich gefärbt war. An Dimethylsulfat verbrauchte man gewöhnlich etwa das Doppelte, an Diäthylsulfat das Dreifache der theoretisch erforderlichen Menge. Nach beendeter Umsetzung neutralisierte man vorsichtig mit Salzsäure, filtrierte von Verunreinigungen ab und säuerte dann an. Die Reaktionsprodukte fielen krystallin aus und waren nahezu rein.

Zur Veresterung kochte man die Säuren $^1/_2$ Stde. mit Methyl- oder Äthyl-alkohol und Schwefelsäure. Zum Vergleich wurden einzelne Präparate außerdem auch aus den Silbersalzen der Säuren und Äthyljodiden bereitet.

5-Methyl-2-methoxy-phenyl-glyoxylsäure. Farblose, derbe, sechsseitige Prismen aus Methylalkohol oder Benzol. Der Schmelzpunkt wurde bei 117° oder bei 114—115° gefunden. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, mäßig in Benzol, schwer in Benzin.

0,2293 g gaben 0,5191 g CO_2 und 0,1067 g H_2O.[3])

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$:		Gefunden:
C	61,8	61,7 %
H	5,2	5,2 „

[1]) Von Hrn. Gaertner dargestellt.
[2]) Fries und Finck, Ber. 41, 4276 (1908).
[3]) Analyse von Hrn. Gaertner.

Der Äthylester der Säure ist ein schwach gelb gefärbtes Öl, das unter 11 mm Druck bei 168—170° siedet.

0,1194 g gaben 0,2840 g CO_2 und 0,0658 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4$:		Gefunden:
C	64,9	64,9 %
H	6,4	6,2 „

5-Methyl-2-äthoxy-phenyl-glyoxylsäure. Farblose, harte Krystalle vom Schmp. 142—143°. Sehr leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Benzin.

0,2220 g gaben 0,5157 g CO_2 und 0,1106 g H_2O.[1])

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4$:		Gefunden:
C	63,4	63,4 %
H	5,8	5,6 „

Der Methylester der Säure scheidet sich aus Petroläther in großen, derben, farblosen Krystallen ab, die bei 53° schmelzen. Im allgemeinen sehr leicht löslich.

0,1702 g gaben 0,4071 g CO_2 und 0,0967 g H_2O.[1])

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4$:		Gefunden:
C	64,9	65,2 %
H	6,4	6,4 „

4,6-Dimethyl-2-methoxy-phenyl-glyoxylsäure. Farblose Nadeln aus Methylalkohol. Schmp. 126—127°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1046 g gaben 0,2444 g CO_2 und 0,0548 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4$:		Gefunden:
C	63,4	63,7 %
H	5,8	5,9 „

Der zugehörige Äthylester ist ein hellgelbes Öl und siedet unter 15 mm Druck bei 180°.

0,1406 g gaben 0,3402 g CO_2 und 0,0870 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{16}O_4$:		Gefunden:
C	66,1	66,0 %
H	6,8	6,9 „

Der entsprechende Methylester bildet weiße Nadeln vom Schmp. 48°. Leicht löslich in Alkohol, etwas weniger in Benzol.

---

[1]) Analyse von Hrn. Gaertner.

0,1166 g gaben 0,2776 g CO_2 und 0,0680 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4$:		Gefunden:
C	64,9	64,9 %
H	6,4	6,5 „

Eine geschmolzene Probe des Körpers blieb bei Zimmertemperatur 3 Wochen lang flüssig, erstarrte auch auf Eis nicht und wurde nach dem Impfen nur sehr langsam fest.

4,6-Dimethyl-2-äthoxy-phenyl-glyoxylsäure. Farblose Nadeln aus verdünntem Methylalkohol. Schmp. 141—142°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1018 g gaben 0,2428 g CO_2 und 0,0604 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4$:		Gefunden:
C	64,8	65,1 %
H	6,3	6,6 „

Wurde die Säure im Vakuum auf hohe Temperatur erhitzt, so zersetzte sie sich unter Aufschäumen. Zuerst ging ein schwach gelb gefärbtes Öl über; dann folgte unter 12 mm Druck bei etwa 170° eine Substanz, die sofort erstarrte. Das Öl, das in Laugen unlöslich war, wurde zur Reinigung in ätherischer Lösung mit Natronlauge durchgeschüttelt und nach dem Trocknen unter gewöhnlichem Druck destilliert. Sein Siedepunkt — 208° — und die Analyse zeigten, daß in ihm der Äthyläther des *sym. m*-Xylenols vorlag.

0,1006 g gaben 0,2954 g CO_2 und 0,0832 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O$:		Gefunden:
C	80,0	80,1 %
H	9,4	9,3 „

Der feste Körper erwies sich durch seine Löslichkeit in Soda als Säure. Nach 6maligem Umkrystallisieren aus Eisessig, aus dem er sich in glasglänzenden, weißen Krystallen abschied, schmolz er konstant bei 125—126°. Analyse und Titration ergaben, daß die Verbindung die 4,6-Dimethyl-2-äthoxybenzoesäure war. Weißes Krystallpulver. Im allgemeinen sehr leicht löslich.

0,1308 g gaben 0,3270 g CO_2 und 0,0864 g H_2O.
0,1104 g verbrauchten 5,7 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3$:		Gefunden:
C	68,0	68,2 %
H	7,3	7,4 „
Molg.	194	194

Vergleichspräparate mit den gleichen Eigenschaften erhielt man erstens durch Oxydation der Äthoxysäure vom Schmp. 141° bis 142° mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung und zweitens durch Behandlung der bereits bekannten 4,6-Dimethyl-2-oxy-benzoesäure[1]) mit Diäthylsulfat und Alkali.

Der Methylester der 4,6-Dimethyl-2-äthoxy-phenyl-glyoxylsäure krystallisiert aus Methylalkohol in langen, flachen, glasglänzenden Nadeln und schmilzt bei 85—86°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0,1215 g gaben 0,2928 g CO_2 und 0,0770 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{16}O_4$:		Gefunden:
C	66,1	65,7 %
H	6,8	7,1 „

[1]) Chem. Zentralbl. **1913**, I, 133; D.R.P. Nr. 254122; Stollé und Knebel, Ber. **54**, 1218 (1921).

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität

Das Gesetz der homöopolaren Atombindung und die Koordinationsverbindungen der Platinmetalle

Von

H. Remy

(Eingegangen am 26. August 1926)

Die bei der Untersuchung der Chloride einer zusammenhängenden Reihe von organisch substituierten Ammoniumbasen auf ihre Fähigkeit zur Bildung von Doppelsalzen mit Ferrichlorid erhaltenen Verbindungen von der Zusammensetzung Am_2FeCl_5 und Am_4FeCl_7 (Am = organisch substituiertes Ammoniumion) sind, wie gezeigt wurde[1]), höchstwahrscheinlich mit den Koordinationszahlen 5 und 7 zu formulieren. Die auf Grund der Koordinationslehre in ihrer bisherigen Form nicht zu erwartende Existenz solcher Verbindungen war beim dreiwertigen Eisen vorauszusehen auf Grund des von mir vor einigen Jahren[2]) aufgestellten „Gesetzes der homöopolaren Atombindung". Dasselbe ist zunächst aus den Formeln der Sauerstoffsäuren abgeleitet worden; ich habe aber schon damals darauf hingewiesen, daß nicht nur die Sauerstoffsäuren, sondern auch große Klassen anderer Koordinationsverbindungen auf Grund derselben Gesetzmäßigkeit müßten gedeutet werden können. Wie dies zu geschehen hat, soll hier zunächst an dem Beispiel der Koordinationsverbindungen der Platinmetalle erläutert werden. Sodann wird gezeigt werden, daß auf Grund derselben Gesetzmäßigkeiten zwar bei den Chloroverbindungen des zweiwertigen Eisens vorwiegend das Auftreten der Koordinationszahlen 4 und 6 zu erwarten ist, was durch die Erfahrung be-

[1]) Dies Journ. [2] **114**, 137 (1926).
[2]) Z. f. anorg. u. allgem. Chem. **116**, 255 (1921).

stätigt wird[1]), daß aber beim dreiwertigen Eisen die Bildung von Chloroverbindungen mit den Koordinationszahlen 5 und 7 in Erscheinung treten muß, wie das nach den Ergebnissen der experimentellen Untersuchung in der Tat der Fall ist.

I.

Die Platinmetalle besitzen alle eine ausgesprochene Fähigkeit zum Valenzwechsel. Besonders groß ist die Anzahl der Wertigkeitsstufen, in denen Ruthen und Osmium aufzutreten vermögen. Wenn man den elementaren Zustand mitrechnet, können die letztgenannten Elemente in sieben bis neun verschiedenen Oxydationsstufen auftreten. (Vgl. Tabelle 1.) Nähme man an, daß all diesen Oxydationsstufen im Sinne Kossels streng heteropolar gebaute Verbindungen entsprechen, so wäre man genötigt, bei den Platinmetallen eine überaus große Anzahl von Elektronenverbänden als stabil anzusehen. Dagegen kommt man mit auffallend wenig Elektronenverbänden aus, wenn man die hier in Betracht kommenden Verbindungen nach demselben Prinzip formuliert, nach welchem vordem von mir die Sauerstoffsäuren formuliert worden sind.

Tabelle 1.

Wertigkeiten der Platinmetalle.

Leichte Platinmetalle	Ruthen	Rhodium	Palladium
Wertigkeiten	(1?), 2, 3, 4, (5?), 6, 7, 8	(1), (2), 3, 4, (6?)	(1?), 2, 4
Schwere Platinmetalle	**Osmium**	**Iridium**	**Platin**
Wertigkeiten	2, 3, 4, 5, 6, 8	1, 2, 3, 4, (6?)	(1), 2, (3), 4, (6)

Es soll also vorausgesetzt werden, daß bei der Bildung der den Acidoverbindungen und ähnlichen Koordinationsverbindungen zugrunde liegenden einfachen Verbindungen die Elektronen nicht immer völlig von dem positiveren Atom

[1]) Vgl. die Zusammenstellung der nach Typen zu ordnenden Eisenhalogen-Doppelsalze in der Dissertation von H. J. Rothe, Hamburg 1925.

an die angelagerten negativeren Atome abgegeben zu werden brauchen, sondern daß sie zu beiden Atmosphären in Beziehung bleiben können.[1]) Wenn man will, kann man der Anschaulichkeit halber sich vorstellen, daß gewisse Elektronen um zwei Atomkerne (den des elektropositiveren und den des elektronegativeren Atoms) gleichzeitig kreisen, eine Vorstellung, der in neuerer Zeit betreffs der homöopolare Bindungen vermittelnden Elektronen zunehmend gehuldigt wird. Es sollen also beispielsweise bei der Bildung des Platintetrachlorids nicht vier Elektronen vom Platin vollständig an das Chlor abgegeben werden, sondern die vier Elektronen sollen auch noch zur Sphäre des Platins Beziehungen unterhalten (so wie es z. B. wäre, wenn jedes der betreffenden Elektronen gleichzeitig außer um einen der angelagerten Chlorkerne auch noch um den Platinkern kreiste). Die ausgesprochene Neigung des Platintetrachlorids zur Anlagerung von zwei weiteren Chlorionen — ganz analog der Neigung des SO_3 zum Übergang in SO_4'' — soll dann darauf beruhen, daß die beim Platin in der „äußersten Sphäre" befindlichen Elektronen[2]) das Bestreben haben, durch Einbeziehung von zwei weiteren Elektronen in ihre Sphäre einen stabileren Verband zu bilden, als er mit einer geringeren Anzahl möglich ist (ganz entsprechend wie es die äußersten Elektronen des Chlors nach Kossel beim Übergang in das Chlorion tun, und wie sie es auch nach der hier vorgetragenen Anschauung bei der Bildung des Platintetrachlorids — obgleich diese nicht zum Zustandekommen von vollkommen freien Chlorionen führt — tun sollen).

[1]) In manchen Verbindungen, die in ihrem Verhalten zum Teil die Eigenschaften heteropolarer Verbindungen aufweisen, in anderen Eigenschaften dagegen sich eng an typisch homöopolare Verbindungen anschließen, wird man vielleicht ein Gleichgewicht zwischen der heteropolaren und der homöopolaren Form anzunehmen haben.

[2]) Damit sind die am lockersten gebundenen Elektronen (die Elektronen mit den höchstquantigen stabilen Bahnen) gemeint. Diese können nach den neueren Bohrschen Vorstellungen unter Umständen auf einem Teil ihrer Bahn sehr nahe an den Kern herankommen. Andererseits können weniger locker gebundene Elektronen bei stärkerer Exzentrizität ihrer Bahnen zeitweise über den Bereich jener hinaus sich vom Atomkern entfernen.

Es liegt nun aber vorläufig kein zureichender Grund für die Annahme vor, daß für die Stabilität eines solchen durch Beständigkeit ausgezeichneten Verbandes von Elektronen, den ich als „Elektronenverein“ und, wenn er um das Zentralatom eines Komplexes zustandekommt, als „Zentralverein“ bezeichne, im Falle des Ions $[PtCl_6]''$ gerade die Zahl von sechs Elektronen maßgebend wäre. Denn es können für die Stabilität nicht nur die Elektronen auf den höchstquantigen stabilen Bahnen, sondern auch die auf Bahnen mit geringerer Quantenzahl, zum wenigsten geringerer Nebenquantenzahl in Betracht kommen. Die besondere Stabilität der „äußeren Hülle“ der Edelgase wird ja nach den neueren Bohrschen Vorstellungen nicht durch das Vorhandensein von acht Elektronen in der äußersten Sphäre mit gleichen Quantenzahlen ihrer stabilen Bahnen, sondern durch das Vorhandensein von 2×4 Elektronen mit stabilen Bahnen gleicher Hauptquantenzahl aber um eine Einheit verschiedener Nebenquantenzahlen (oder gar durch $2 + 2 + 4$ Elektronen gleicher Haupt-, aber verschiedener Nebenquantenzahlen) verursacht. Deshalb soll zunächst die gesamte Zahl der Elektronen, die den Außensphären des betreffenden Atoms über die des vorhergehenden Edelgases hinaus zuzurechnen sind[1]), als für den Elektronenverein desselben charakteristisch eingesetzt werden. An den Überlegungen und an den sich findenden Gesetzmäßigkeiten wird nichts geändert, falls sich später herausstellen sollte, daß nicht alle über die Zahl der Elektronen des vorhergehenden Edelgases hinausgehenden Elektronen für die Stabilität des Vereins Bedeutung haben, oder wenn sich umgekehrt ergäbe, daß auch noch die Elektronen der äußersten Edelgassphäre in jenen einbezogen werden müssen; denn dadurch würden sich die Zahlen für sämtliche in Betracht kommenden Elektronenvereine alle um den gleichen Betrag verändern.

Das Platin mit der Ordnungszahl 78 besitzt zwar im ganzen 24 Elektronen mehr als das ihm im periodischen

[1]) Genauer die Gesamtzahl der Elektronen mit Bahnen höherer Quantenanzahl, als sie die höchstquantigen Bahnen des voraufgehenden Edelgases besitzen. Falls die Zahl der Bahnen mit der für die Außenhülle des voraufgehenden Edelgases charakteristischen Quantenanzahl vermehrt ist, sollen die dazu erforderlichen Elektronen mitgezählt werden.

System voraufgehende Xenon (O.-Z. 54). Von diesen sind aber nach den Bohrschen Vorstellungen 14 innerhalb der Xenon-Außensphäre eingelagert (entsprechend der Bildung der Elemente der seltenen Erden). Für uns kommen nur die entweder in gleicher Sphäre mit den Xenon-Außenelektronen oder noch weiter außerhalb angelagerten Elektronen in Betracht, und deren Zahl beträgt zehn, sowohl im neutralen Platinatom wie (wegen der Homöopolarität der Bindung) im Platintetrachlorid. Die Tatsache, daß das Platintetrachlorid nicht abgesättigt ist, sondern das Bestreben hat, noch zwei Chlorionen unter Bildung von $[PtCl_6]''$ anzulagern, soll im Sinne unserer Auffassung ein Anzeichen dafür sein, daß dem Zentralverein des Platins noch zwei Elektronen mehr, also zwölf Elektronen zukommen. Diese Zahl von zwölf Elektronen im Zentralverein ist nun aber charakteristisch für sämtliche auf eigentlicher chemischer Bindung[1]) aufgebauten Koordinationsverbindungen des Platins und zwar in allen Wertigkeitsstufen.

Daß z. B. dem Chlorokomplex des zweiwertigen Platins $[PtCl_4]''$ dieselbe Zentralvereinszahl zukommt, erkennt man sofort, wenn man berücksichtigt, daß das zweiwertige Platin zwei Elektronen weniger hat als das neutrale, also 8. Ergänzung auf 12 wird mithin gerade durch Anlagerung von $4\,Cl'$ erreicht. So erklärt sich die Abhängigkeit der Koordinationszahl in derartigen Verbindungen von der Ladung des Zentralatoms.

Als weitere Beispiele seien angeführt vom vierwertigen Platin:

$[Pt(OH)Cl_5]''$, $[Pt(OH)_4Cl_2]''$, $[Pt(OH)_4(SO_4)]''$, $[Pt(OH)_5Cl]''$, $[PtO_2Cl_2]''$, $[PtO_2(SO_4)]''$, $[PtO_2(OH)Cl]''$, $[Pt(OH)_2J_4]''$, $[PtOCl_4]''$, $[PtO(C_2O_4)_2]''$; ferner $[PtBr_6]''$, $[PtJ_6]''$, $[Pt(SCN)_6]''$ u. ähnl.

[1]) Bei der Formulierung der „Zentralvereine" der Komplexe müssen wir vorderhand die Verbindungen von der Betrachtung ausschließen, die „neutrale Gruppen" an das Zentralatom gebunden enthalten, also die Ammoniakate, die Aquoverbindungen und ähnliche, da es sehr fraglich ist, ob neutrale Gruppen in Komplexen durch gleichartige Kräfte gebunden werden wie andere Atome oder Radikale. Selbst wenn dieses der Fall wäre, hätten wir doch zunächst kein Kriterium dafür, mit wieviel Elektronen eine neutrale Gruppe bzw. ein Atom derselben sich an der Bildung des Zentralvereins beteiligt.

Weiterhin vom zweiwertigen Platin:

$[PtCl_4]''$, $[Pt(OH)Cl_3]''$, $[Pt(SO_3H)Cl_3]''$, $[Pt(SO_3)_2]''$, $[Pt(NO_2)_4]''$, $[Pt(NO_2)_2J_2]''$, $[Pt(C_2O_4)_2]''$; ferner $[Pt(CN)_4]''$ u. ähnl.

Vom dreiwertigen Platin wäre eventuell der, allerdings noch nicht ganz sichergestellte, Komplex $[PtCl_5]''$ hierher zu rechnen.

Dieselbe Zentralvereinszahl (**12**) kommt auch durchweg dem Palladium zu; ferner findet sie sich ganz vorwiegend beim Iridium und beim Rhodium. Jedoch bilden die beiden letztgenannten Elemente auch vereinzelt Verbindungen mit der Zentralvereinszahl 11. Noch um eine weitere Stufe erniedrigt wird die Zentralvereinszahl beim Übergang zum Osmium und Ruthen. Hier beträgt sie für gewöhnlich 10. Daneben findet sich aber auch beim Osmium und Ruthen noch die Zentralvereinszahl 12. Sie tritt hier freilich nur ganz vereinzelt auf, aber doch in verhältnismäßig beständigen Verbindungen. Die Flüchtigkeit der Tetroxyde ist vielleicht eine Folge einer gewissen Auszeichnung auch der Zentralvereinszahl 8 durch Stabilität. Infolge der Neigung zur Bildung eines Zentralvereins mit der Elektronenzahl 10 kann aber auch die Existenz von Ionen des Typus $[RuO_4X_2]''$ und $[OsO_4X_2]''$ (X = negativ einwertiges Radikal) erwartet werden. Tatsächlich sind diese beim Osmiumtetroxyd neuerdings durch F. Krauss[1]) gefunden worden. Beim Ruthen scheinen auch vereinzelte Verbindungen (allerdings von nicht großer Beständigkeit) mit den Elektronenzahlen 9 und 11 zu existieren.

Als Beispiel für die durch die Einführung der Zentralvereinselektronenzahlen zu erzielende Vereinfachung diene die in Tabelle 2 gebotene Übersicht über die Koordinationsverbindungen des Osmiums. In die Tabelle sind sämtliche bei diesem Element bekannten Typen der hier in Rede stehenden Klasse von Koordinationsverbindungen aufgenommen. Man sieht, wie trotz starker Verschiedenheit in Ladung und Koordinationszahl des Zentralatoms die Zentralvereinselektronenzahl konstant bleibt. Tabelle 3 gibt eine Übersicht über sämtliche für die derzeit bekannten Koordinationsverbindungen

[1]) Z. f. anorg. u. allgem. Chem. **145**, 151 (1925).

der Platinmetalle in Betracht kommenden Zentralvereinselektronenzahlen. Die besonders bevorzugten sind darin durch Fettdruck hervorgehoben.

Tabelle 2.

Acidokomplexe des Osmiums.

Komplex	Positive Ladung des Zentralatoms	Koordinationszahl	Elektronenzahl des Zentralvereins
OsF_8	8	8	8
OsO_4	8	4	8
$[OsO_3N]'$ [1])	8	4	8
$[OsCl_3(OH)]$ (?)	4	4	8
$[OsO_4X_2]'$	8	6	10
$[OsO_4]''$	6	4	10
$[OsO_3X_2]''$	6	5	10
$[OsO_2X_4]''$	6	6	10
$[OsNX_5]''$	6	6	10
$[Os(NH_2)X_5]''$	4	6	10
$[OsX_6]''$	4	6	10
$[OsX_5]''$	3	5	10
$[OsJ_4]''$ (?)	2	4	10
$[Os(CN)_6]''''$	2	6	12

Tabelle 3.

Elektronenzahlen in den Zentralvereinen der Platinmetalle.

Ruthen	Rhodium	Palladium
8, (9), **10**, (11), 12	11, **12**	**12**
Osmium	**Iridium**	**Platin**
8, **10**, 12	11, **12**	**12**

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Elektronenzahlen **10** und **12**, die in den Zentralvereinen der Platinmetalle durch Elektronenaufnahme zustande kommen, dieselben Zahlen

[1]) Faßt man die „Osmiamsäure" mit Werner und Dinklage (Ber. 34, 2698 (1901)] als Imidoverbindung auf, so muß man dem Osmium darin die Zentralvereinselektronenzahl 8 zuerteilen. In dem freien Ion könnte diese Zahl auch 9 betragen.

Tabelle 4

Elektronenzahlen stabiler Vereine in den Außensphären der auf die Platinmetalle folgenden Elemente

Silber	Cadmium	Indium	Zinn[1])	Antimon[1])	Tellur[1])	Jod[1])
10 in $Ag^{\cdot}$	10 in $Cd^{\cdot\cdot}$	10 in $In^{\cdot\cdot\cdot}$	10 in $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ bzw. 10 + 6 z. B. in $[SnCl_6]^{\cdot\cdot}$	10 in $Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ bzw. 10 + 6 z. B. in $[SbCl_6]^{\cdot}$	10 + 12 z. B. in $[TeO_6]^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$	10 + 12 z. B. in $[JO_6]^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$
12 z. B. in $[Ag(CN)_2]^{\cdot}$	12 in Cd	(12 in $In^{\cdot}$)	12 in $Sn^{\cdot\cdot}$	12 in $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$	10 + 8 z. B. in $[TeO_3]^{\cdot\cdot}$	10 + 8 z. B. in $[JO_3]^{\cdot}$
Gold	**Quecksilber**	**Thallium**	**Blei[1])**	**Wismut[1])**	**Polonium**	**?**
8 in $Au^{\cdot\cdot\cdot}$						
10 in $Au^{\cdot}$	10 in $Hg^{\cdot\cdot}$	(10 in $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$)	(10 in $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$)	(10 in $Bi^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$)	—	—
12 z. B. in $[AuCl_4]^{\cdot}$	12 in Hg	12 in $Tl^{\cdot}$	12 in $Pb^{\cdot\cdot}$	12 in $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	—	—

[1]) Das Zinn enthält in den Stannaten, Chlorostannaten usf. außerhalb der Sphäre der im positiven Ion vorhandenen 10 Elektronen noch 6 lockerer gebundene Elektronen im Zentralverein. Entsprechendes gilt für Blei, Antimon und Wismut, sowie für Tellur und Jod, nur daß die Zentralvereine der beiden letzteren in den Säuren der höchsten Wertigkeitsstufe wohl 12 und in denen der zweithöchsten Stufe wahrscheinlich 8 Elektronen enthalten.

sind, die in den Außensphären sämtlicher auf die Platinmetalle folgenden Elemente bis zum nächsten Edelgas sich gleichfalls durch Stabilität auszeichnen, hier jedoch im allgemeinen durch Elektronenabspaltung erreicht werden (siehe Tabelle 4). Beim Cadmium und Quecksilber liegen diese Elektronenvereinszahlen im neutralen Atom vor. Es ist bei diesen beiden Elementen also ein verhältnismäßig leichter Übergang in den Zustand des freien Atoms zu erwarten. Derselbe äußert sich in der relativ hohen Flüchtigkeit der beiden Stoffe. Auch das ihnen homologe Zink ist bekanntlich verhältnismäßig leicht flüchtig. Man kann vielleicht aus der Abnahme der Flüchtigkeit in der Richtung vom Quecksilber zum Zink schließen, daß die Neigung zur Bildung von Elektronenverbänden mit hoher Elektronenzahl in derselben Vertikalkolumne des periodischen Systems mit abnehmender Ordnungszahl des Elements abnimmt. Eine solche Regelmäßigkeit anzunehmen liegt um so näher, als sich bereits in der früheren Veröffentlichung für die Elemente mit den niedrigsten Ordnungszahlen kleinere Zentralvereinselektronenzahlen ergaben als für die Elemente mit den höheren Ordnungszahlen.

II.

Geht man von den Koordinationsverbindungen der Platinmetalle zu denen des Eisens über, so wird man hier in Analogie mit den diesem homologen Elementen Ruthen und Osmium eine Bevorzugung der Vereinselektronenzahlen 10 und 12 zu erwarten haben. Diese weist das zweiwertige Eisen in Komplexen des Typus $[FeX_4]''$ und $[FeX_6]''''$ auf[1]), das dreiwertige Eisen dagegen in solchen des Typus $[FeX_5]''$ und $[FeX_7]''''$. Die letzteren liegen in den von uns auf-

[1]) Für das zweiwertige Eisen (Ferro-Ion) ergeben sich, da das neutrale Eisenatom mit der Ordnungszahl 26 oberhalb der Argonaußensphäre 8 Elektronen besitzt, 6 Elektronen in der äußeren Sphäre, für das dreiwertige Eisen (Ferri-Ion) 5. Die Vereinselektronenzahlen 10 und 12 werden also beim zweiwertigen Eisen durch Anlagerung von 4 bzw. 6, beim dreiwertigen durch Anlagerung von 5 bzw. 7 einfach negativ geladenen Ionen erreicht. Entsprechend ist zur Bildung von Zentralvereinen mit den Elektronenzahlen 9 und 11 beim zweiwertigen Eisen die Anlagerung von 3 bzw. 5, beim dreiwertigen von 4 bzw. 6 einfach negativen Ionen erforderlich.

Wertigkeitsstufe wohl 12 und in denen der zweithöchsten Stufe wahrscheinlich 8 Elektronen enthalten.

gefundenen organisch substituierten Ammoniumverbindungen der Formeln $Am_2[FeCl_5]$ und $Am_4[FeCl_7]$ vor; zudem besitzen aber auch die zahlreichen bekannten Eisen (3)-Doppelhalogenide des Typus $M_2[FeX_5, H_2O]$ die Vereinselektronenzahl 10. Das Wasser wird hier offenbar zur Beseitigung der räumlichen Asymmetrie des Komplexes eingelagert.

Nach der Koordinationslehre in ihrer bisherigen Form sollte man Bevorzugung von Hexachloroverbindungen mit dem Ion $[FeCl_6]'''$ erwarten. Es ist aber bisher erst eine solche Verbindung nachgewiesen worden: das Cäsiumhexachloroferriat, dessen Formulierung zudem unsicher ist, da es 1 Molekül Wasser enthält, von dem nicht feststeht, ob es inner- oder außerhalb des Komplexes sitzt. Da die dem Komplex $[FeX_6]'''$ zukommende Elektronenvereinszahl 11 beim Ruthen, wenn auch untergeordnet, auftritt, so ist ihr, allerdings untergeordnetes, Vorkommen auch beim Eisen zu erwarten. Leichter als mit Ionen starker Säuren scheinen Verbindungen, die diesen Komplex enthalten, mit Ionen schwächerer Säuren wie Fluorwasserstoffsäure und Cyanwasserstoffsäure gebildet zu werden. So findet sich dieser Typus in manchen Doppelfluoriden des dreiwertigen Eisens, bei denen aber stets neben dem Hexafluorosalz auch das Pentafluorosalz vorkommt[1]) und im roten Blutlaugensalz, das zwar stärker komplex, jedoch nicht beständiger, eher unbeständiger ist als das gelbe Blutlaugensalz mit der Vereinselektronenzahl 12.

Beim zweiwertigen Eisen sind die Komplexe mit den bevorzugten Vereinselektronenzahlen 10 und 12 gleichzeitig die aus räumlichen Gründen durch Stabilität ausgezeichneten. Hier sollten also vorwiegend Tetra- und Hexachloroverbindungen, dagegen höchstens in ganz untergeordnetem Maße Pentachloroverbindungen auftreten. Dies ist in der Tat der Fall. Verbindungen, die sicher einen Pentahalogenoferroatkomplex enthalten, sind überhaupt nicht bekannt. Dies ist um so bemerkenswerter, als der Pentahalogenokomplex beim dreiwertigen Eisen der weitaus meist bevorzugte unter allen Halogenokomplexen ist.

Als niedrigste stabile Elektronenvereinszahl muß man beim

---

[1]) Die zweiwertigen Metalle bilden nur Pentafluoro-ferriate.

Eisen in Analogie mit dem Ruthen die Zahl 9 erwarten. Sie sollte, wenn die Annahme zutrifft, daß die Elemente mit niedrigerer Ordnungszahl mehr zur Bildung von Elektronenvereinen mit niedriger Elektronenzahl neigen als die höher stehenden Homologen, sogar stärker als beim Ruthen hervortreten. Tatsächlich finden sich für die dieser Vereinselektronenzahl entsprechenden Verbindungen, mit dem Ion $[FeX_4]'$ beim dreiwertigen und mit dem Ion $[FeX_3]'$ beim zweiwertigen Eisen, auch in der Reihe der Eisendoppelchloride eine ganze Anzahl von Vertretern.

Zusammenfassung.

Als Beispiel dafür, wie das früher an den Sauerstoffsäuren abgeleitete Gesetz der homöopolaren Atombindung auf andere Klassen von Koordinationsverbindungen übertragen werden kann, wird dasselbe zur Deutung der Koordinationsverbindungen der Platinmetalle benutzt.

Es wird gezeigt, daß die Existenz der unlängst aufgefundenen Chloroferriate mit den Koordinationszahlen 5 und 7 auf Grund des Gesetzes der homöopolaren Atombindung vorauszusehen war.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg

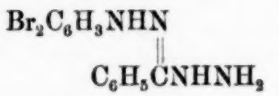
184. Zu Fr. D. Chattaway und G. D. Parkes „Substituierte Dihydropentazine. Eine neue Reihe cyclischer Stickstoffverbindungen“ [1])

Von

R. Stollé

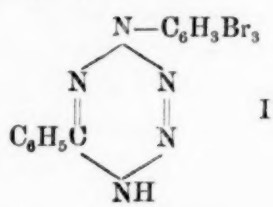
(Eingegangen am 30. August 1926.)

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf ω-Hydrazinobenzaldehyd-2,4-dibromphenylhydrazon (I)



I

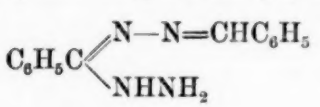
führt nach den genannten Forschern zu einem farblosen Pulver vom Schmp. 172°, das sie als 1-[2′,4′-Dibromphenyl]-5-phenyl-1,4-dihydropentazin, $C_{12}H_{19}N_5Br_2$ (II)



II

ansprechen.

Benzalbenzenylhydrazonhydrazid [2]) (III)



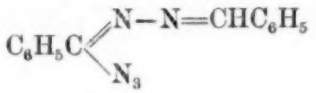
III

---

[1]) Chem. Zentralbl. **1926**, I, 2003; Journ. Chem. Soc. **1926**, 113.

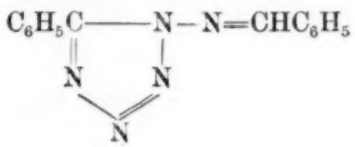
[2]) R. Stollé u. Fr. Helwerth, Ber. **47**, 1132 (1914). „Über Umsetzungen des Benzalbenzhydrazidchlorids und des Dibenzhydrazidchlorids“.

liefert mit salpetriger Säure unter Zwischenbildung von Benzalbenzhydrazidazid (IV)



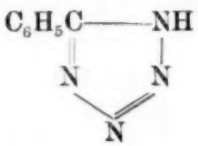
IV

Benzylidenamino-1-phenyl-5-tetrazol (V),



V

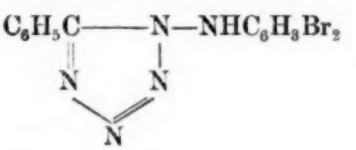
das nach Abspaltung des Benzylidenrestes bei Einwirkung von salpetriger Säure in Phenyl-5-tetrazol (VI) übergeht,



VI

wodurch die Konstitution sichergestellt ist.

Dem vermeintlichen 1-[2′,4′-Dibromphenyl]-5-phenyl-1,4-dihydropentazin (II) kommt also offenbar die Formel eines Phenyl-5-[2′,4′-dibromphenylamino]-1-tetrazols (VII)



VII

zu, so daß „eine neue Reihe cyclischer Stickstoffverbindungen“ nicht in das Schrifttum übergehen sollte.

Berichtigungen

Band 113

S. 39 Formel statt $C_{12}H_{10}O_5N_3$ muß heißen: $C_{12}H_{10}O_5N_2$

S. 162 Z. 12 v. o. „ $2[(C_3H_7)\ldots$ „ „ $2J[(C_3H_7)\ldots$

S. 169 Z. 13 v. u. „ $C_{23}H_{35}O_2$ „ „ $C_{23}H_{35}O_2N$.

S. 214 Z. 7 v. u. „ $C_{20}H_{17}O_3N_2$ „ „ $C_{20}H_{17}O_2N_3$.

S. 302 Z. 15 v. o. „ $C_{11}H_8N_2O$ „ „ $C_{11}H_8O_2N_2$.

Band 114

S. 52 Z. 4 v. o. statt $C_{19}H_{16}O_2N_2$ muß heißen: $C_{19}H_{26}O_2N_2$.

S. 166 Z. 2 v. u. „ $C_{30}H_{21}O_9N_4$ „ „ $C_{30}H_{22}O_9N_4$.

S. 171 Z. 5 v. u. „ $C_{25}H_{27}O_3N$ „ „ $C_{25}H_{21}O_3N$.

S. 195 Z. 2 v. u. „ $C_{33}H_{24}O_7Cl$ „ „ $C_{33}H_{23}O_7Cl$.

S. 207 Z. 11 v. o. „ $C_{17}H_{17}NSO_3.H_2SO_4$ „ „ $C_{17}H_{15}NSO_3.H_2SO_4$.

Register

für Journal für praktische Chemie. Neue Folge

Band 113 und 114

Autorenregister

Anwers, K. v. u. W. Herbener, Über Ringsprengung u. Ringbildung bei Cumarandionderivaten **114**, 313.

Bauke s. E. Deussen.
Behaghel, Otto, Über die Veränderung der Acidität von Glykolsäureabkömmlingen beim Ersatz d. Sauerstoffs durch Schwefel und über Isomerieerscheinungen bei Thioglykolsäureabkömmlingen **114**, 287.
Berres, C. s. W. Dilthey, —, E. Hölterhoff u. H. Wübken.
Bertram, H. s. J. Tröger u. —.
Biltz, Heinrich u. Fritz Lachmann, Zur Kenntnis der Alloxansäure **113**, 309; Salze der Alloxansäure; ein Beitrag zur systematischen Untersuchung von Hydraten **113**, 333.
Biltz, Heinrich und Günther Schiemann, Über den Mechanismus der Oxydation der Harnsäure **113**, 77; die Umsetzung von Mesoxalsäure mit Harnstoff **113**, 101.
Biltz, Heinrich u. Karl Slotta, Über die Herstellung von Hydantoinen **113**, 233.
Brandes, Hans s. H. Schmalfuß.

Deussen, Ernst, Untersuchungen in der Mono- u. Sesquiterpenreihe, 2. Abh. **114**, 63.
Dilthey, W., C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken, Beitrag zur Kenntnis der Spiro-di-benzopyrane (Heteropolare Kohlenstoffverbb. IV) **114**, 179.
Dilthey, W., Grete Fröde u. H. Koenen, Beitrag zur Kenntnis der o-Violone (Über Pyryliumverbb. XVII; Arylierte Pyridine. VIII) **114**, 153.
Dischendorfer, Otto, Die Bestimmung d. Summenformel hochmolekularer Naturstoffe **113**, 1.

Fischer, Ernst, Über Solvatochromie **113**, 192.
Fröde, G. s. W. Dilthey, — u. H. Koenen.
Fuchs, R. s. G. Heller u. H. Lauth **113**, 231/32.

Gaertner s. K. v. Auwers u. W. Herbener **114**, 332ff.
Gerö, St. s. J. Tröger u. —.

Hacker s. E. Deussen.
Hantzsch, A., Über Konjunktions- und Komplexformeln **113**, 185; Berichtigungen zu G. Hellers

angeblichen Isomerien in der Isatinreihe u. zur sogen. Strukturassoziation **114**, 57.
Heller, Gustav u. Hellmuth Lauth, Über die Einwirkung von Isatinnatrium auf Chlorkohlensäureester **113**, 225.
Henke, R. s. G. Weissenberger, — u. F. Kawenoki.
Henze, M., Eine neue Umsetzung zwischen Chloressigsäure, Cyankalium u. Benzaldehyd **113**, 212.
Herbener, W. s. K. v. Auwers u. —.
Hölterhoff, E. s. W. Dilthey, C. Berres, — u. H. Wübken.
Höpner, Th. s. W. Steinkopf u. —.

Kawenoki, F. s. G. Weissenberger, R. Henke u. —.
Kestenbach, J. s. J. Tröger u. —.
Kircheisen, M. s. H. Rheinboldt u. —.
Knoll, Robert, Über die Oxydation von Sulfiden zu Sulfoxyden **113**, 40.
Koenen, H. s. W. Dilthey, G. Fröde u. —
Kötz, A. u. Paul Merkel, Zur Kenntnis hydroaromatischer Alkamine **113**, 49.
Krückeberg, Fr. s. J. Tröger u. —.

Lachmann, F. s. H. Biltz u. —.
Lauth, H. s. G. Heller u. —.
Lewyeff, H. s. A. Schaarschmidt u. —.

Madelung, W., Beiträge zur Kenntnis der farbigen Salze der Di- und Triphenylmethanreihe. II. (Mitbearbeitet von Friedr. Völker). Die farbigen Salze der Diphenylmethanreihe als Zwischenglieder zwischen den Farbsalzen der Triphenylmethanreihe und ihren Stammformen vom Standpunkte der Komplexauffassung **114**, 1.
Meerwein, Hans, Über die Oxydationsgeschwindigkeit ungesättigter Verbindungen durch Benzopersäure. (Nach Versuchen von A. Ogait, W. Prang u. A. Serini) **113**, 9.
Merkel, P. s. A. Kötz u. —.
Metzger, H. s. E. Müller u. —.
Müller, Ernst u. Heinrich Metzger, Über die Bildung von Chloralkylsulfoxyd aus Rohacetylen und Chlor **114**, 123.
Müller, Ernst u. Karl Weisbrod, Über 2,4-Dinitronaphthyl-1-azid **113**, 30.

Ober, E. s. E. Deussen.
Ogait, A. s. H. Meerwein.

Pack s. E. Deussen.
Pape, C. s. J. Tröger u. —.
Pfeiffer, Heinrich, Zur Darstellung des Acetessiganilids **114**, 56.
Prang, W. s. H. Meerwein.

Remy, H., Das Gesetz der homöopolaren Atombildung und die Koordinationsverbindungen der Platinmetalle **114**, 337.
Remy, H. u. H. J. Rothe, Eisenverbindungen mit den Koordinationszahlen fünf und sieben **114**, 137.
Rheinboldt, Heinrich u. Mariette Kircheisen, Das „Auftau-Schmelzdiagramm" von Systemen mit Mischkrystallen **113**, 199; Eine Methode zur Untersuchung binärer Systeme. Das „Auftau-Schmelzdiagramm" als Mikromethode **113**, 348.
Ritter, F. s. W. Treff, — u. H. Wittrisch.
Roch, J. s. W. Steinkopf, — u. K. Schultz.
Rothe, H. J. s. H. Remy u. —.

Schaarschmidt, A. u. H. Lewyeff, Über Schwefelungs- und Oxydationsprodukte von Methylanthrachinonen **113**, 48.
Schaefer, R. s. J. Tröger u. —
Schiemann, G. s. H. Biltz u. —.
Schmalfuß, Hans, Herstellung von Grignards Reagenz im Reagenzglas bei Gegenwart von Wasser **113**, 46.
Schultz, K. s. W. Steinkopf, J. Roch u. —.
Serini, A. s. H. Meerwein.
Slotta, K. s. H. Biltz u. —.

Stamm, H. s. R. Stollé u. —.
Steinkopf, Wilhelm u. Theodor Höpner, Über die phenolischen Bestandteile eines Generatorteers aus böhmischer Braunkohle **113**, 137.
Steinkopf, Wilhelm, Johannes Roch u. Karl Schultz, Über Verbindungen von Jodoform mit quartären Salzen, 3. Mitt. **113**, 159.
Stollé, R. 184. Zu Fr. D. Chattaway und G. D. Parkes „Substituierte Dihydropentazine. Eine neue Reihe cyclischer Stickstoffverbindungen" **113**, 348.
Stollé, R. u. H. Stamm, Zur Kondensation von Cumarandionen mit Cumaranonen **114**, 242.

Trautz, Max u. Edwin Ufer, Fragen d. organischen Chemie. II. Beiträge zur Kenntnis des monomeren Formaldehyds **113**, 105.
Treff, W., F. Ritter u. H. Wittrisch, Über deutsche ätherische Blütenextraktöle **113**, 355.
Tröger, J. u. H. Bertram, Beiträge zur Kenntnis der o-Chlor- und o-Brombenzolazo-α-naphthalinhydrazinsulfosäure **114**, 269.
Tröger, J. u. St. Gerö, Beiträge zur Kenntnis des 2-Amino-3-methoxybenzaldehyds **113**, 293.
Tröger, J. u. J. Kestenbach, Darstellung β-arylsulfonierter Chinaldinderivate mit o-ständigem Methoxyl; reduzierende Spaltung dieser Verbindungen und Untersuchung des Einflusses des o-ständigen Methoxyls auf die Basizität dieser Chinaldinderivate und auf die Reaktionsfähigkeit der α-ständigen Methylgruppe **114**, 221.
Tröger, J. u. Fr. Krückeberg, Über das Verhalten von α-substituierten β-Arylsulfon-o-methoxychinolinen gegen nascierenden Wasserstoff **114**, 249.
Tröger, J. u. C. Pape, Über den Einfluß des o-ständigen Methoxyls in β-Arylsulfon-o-methoxychinaldinderivaten bei Additions- und Kondensationsreaktionen u. über das Verhalten der Ausgangs- u. Kondensationsprodukte gegen nascierenden Wasserstoff **114**, 199.
Tröger, J. u. R. Schaefer, Über Halogen- und Nitroderivate von Benzol- und Toluolazonaphthylamin, ihre festen Diazoniumsalze und Versuche der Überführung der letzteren in die entsprechenden Hydrazinsulfosäuren **113**, 268.

Ufer, E. s. M. Trautz u. —.

Völker, F. s. W. Madelung.

Walbaum, Heinrich, Zur Kenntnis des natürlichen Moschusaromas **113**, 166.
Weisbrod, Karl s. E. Müller u. —.
Weissenberger, Georg, Richard Henke u. Fanny Kawenoki, Systeme mit Nitrobenzol u. Oxynitrobenzolen **113**, 171.
Weissenberger, Georg u. Fritz Schuster, Betrachtungen über den Dampfdruck **113**, 180.
Wittrisch, H. s. W. Treff, F. Ritter u. —.
Wübken, H. s. W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. —.

Sachregister

Acetessiganilid, Darst. (H. Pfeiffer) **114**, 56.

2-(2-Acetoxy-4-methylphenyl)-4,6-diphenylpyranol (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 164.

2-(2-Acetoxy-4-methylphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-4-phenylpyryliumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 168.

1-Acetyl-5,5-dimethyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 245.

Acetylendiurein (H. Biltz u. G. Schiemann) **113**, 81/82, 89.

Acetylendiurein-dicarbonsäure (H. Biltz u. G. Schiemann) **113**, 94, 97.

1-Acetyl-3,5,5-trimethyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 246.

5-Äthoxy-hydantoin-5-carbonsäure-äthylester (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 315.

5-Äthoxy-hydantoyl-äthylamid (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 322.

5-Äthoxy-hydantoyl-amid (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 321.

Äthoxynitrosocaryophyllen (E. Deussen) **114**, 73.

α-Äthylamino-acetonitril (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 259.

α-Äthylamino-isobuttersäurenitril (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 261.

Äthylammonium-heptachloroferriat (H. Remy u. H. J. Rothe) **114**, 147.

Äthylammonium-tetrachloroferriat (H. Remy u. H. J. Rothe) **114**, 147.

1-Äthyl-5,5-dimethyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 261, 262.

1-Äthyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 258, 260.

1-Äthyl-3-methyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 261.

Äthylphenole [m- u. p-], Phenylurethane (W. Steinkopf u. Th. Höpner) **113**, 151.

Äthylphenoxyessigsäuren [o-, m-, p-] (W. Steinkopf u. Th. Höpner) **113**, 153/54, 157.

p-Äthyl-xanthogen-phenylen-thioglykolsäure (O. Behaghel) **114**, 307.

Alkamine, hydroaromatische (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 49.

5-Alkoxy-hydantoyl-carbaminsäureester (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 313.

5-Alkoxy-pseudoharnsäure (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 312.

Allantoin (H. Biltz u. G. Schiemann) **113**, 77/78, 81/82, 89.

Allantoinsäure (H. Biltz u. G. Schiemann) **113**, 89.

Alloxansäure (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 309, 311; Salze d. ~ 333.

Alloxansäure-äthylester (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 315.

Allyloxynitrosocaryoxphyllen (E. Deussen) **114**, 73, 103.

3-Alphyl-hydantoine (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 235.

α-Amido-β(o)-anisolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 265.

α-Amido-β-benzolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 253, Jodmethylat, Red. 254.

α-Amido-β(p)-brombenzolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 264.

α-Amido-β(p)-chlorbenzolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 262.

α-Amido-β(p)-phenetolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 267.

α-Amido-β(p)-toluolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 260.

Aminoacetonitrile (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 234.

Amino-2 cyclohexanole-1 (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 49, 50.

α-Amino-diäthyl essigsäurenitril (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 251.

α-Aminoisobuttersäurenitril (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 241.

α-Amino-methyl-äthyl-essigsäurenitril (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 249.

α-Amino-β phenyl-o-methoxychinolin (J. Tröger u. St. Gerö) **113**, 298.

Ammoniumpentachloroferriat (H. Remy u. J. Rothe) **114**, 144.

Amylsulfid, Oxydation (R. Knoll) **113**, 45.

β(o)-Anisolsulfon-α-benzal-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 235.

β(o)-Anisolsulfonchinaldin, Jodmethylat (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 231.

β(o)-Anisolsulfon-o-methoxycarbostyril (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 265.

β(o)-Anisolsulfon-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 226.

β(o)-Anisolsulfon-o-methoxythiocarbostyril J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 266.

1-Anisyl-3-acetyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 266.

1-Anisyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 266.

1-Anisyl-3-methyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 266.

Arylglykolsäuren (W. Steinkopf u. Th. Höpner) **113**, 139/141, 153.

1-Arylhydantoine (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 235, 263.

β-Arylsulfon-o-methoxychinaldine, Jodmethylate (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 230.

β-Arylsulfon-o-methoxychinoline, α-substituierte u. nasc. Wasserstoff (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 249.

„Aufbau-Schmelzdiagramme" (H. Rheinboldt u. M. Kircheisen) **113**, 199; ~ als Mikromethode 348.

Auramintypus-Verb. (W. Madelung) **114**, 10.

Benzaldehyd, Chloressigsäure, Cyankalium (W. Henze) **113**, 212.

Benzal-o-methoxy-β-benzolsulfonchinaldin (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 211. Reduktion 213.

Benzal-o-methoxy-β(β)-naphthalinsulfonchinaldin (J. Tröger u. C. Pape) **115**, 213. Reduktion 213.

Benzal o-methoxy-β(p)-phenetolsulfonchinaldin (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 212. Reduktion 213.

Benzal-o-methoxy-β(p)-toluolsulfonchinaldin (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 212. Reduktion 213.

β-Benzolsulfon-o-methoxycarbostyril (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 256.

β-Benzolsulfon-o-methoxycarbostyriläthyläther (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 260.

β-Benzolsulfon-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 202. Reduktion 208.

β-Benzolsulfon-o-methoxythiocarbostyril (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 259.

Benzopersäure, Oxydationsgeschwindigkeit ungesättigter Verbb. durch ~ (H. Meerwein) **113**, 9.

N-Benzoylisatinsäureamid (G. Heller u. H. Lauth) **113**, 232.

N-Benzoylisatinsäureester (G. Heller u. H. Lauth) **113**, 231.

N-Benzoylisatinsäureesteroxim (G. Heller u. H. Lauth) **113**, 232.

N-Benzoylisatinsäureesterphenylhydrazon (G. Heller u. H. Lauth) **113**, 230.

N-Benzoyl-Py-tetrahydro-β-phenyl-o-methoxychinolin (J. Tröger u. St. Gerö) **113**, 299.

Benzyliden-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 215.

Benzyl-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 215.

Benzylsulfid, Oxydation (R. Knoll) **113**, 45.

Berichtigung **113**, 360.

Berichtigungen zu G. Hellers angeblichen Isomerien in d. Isatinreihe und zur sogen. Strukturassoziation (A. Hantzsch) **114**, 57.

Binäre Systeme, Unters. (H. Rheinboldt u. M. Kircheisen) **113**, 199.

p,p'-Bis-thio-glykolsäure-diphenyldisulfid (O. Behaghel) **114** 309.
Bornylen, Benzopersäureoxydation (H. Meerwein) **113**, 13, 28; Reinigung durch partielle Oxydation 18.
o-Brombenzolazo-α-naphthalinazo-β-naphthol (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 281.
o-Brombenzolazo-α-naphthalinazoresorcin (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 281.
[o,m,p]-Brombenzolazo-α-naphthalindiazoniumchlorid (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 276/77/78; o-~ (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 281.
o-Brombenzolazo-α-naphthalindiazosulfosäure (J. Tröger u. R. Schaefer) **113** 287, (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 282.
p-Brombenzolazo-α-naphthalinhydrazinsulfosäure (J. Tröger u. R Schaefer) **113**, 288; o-~ (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 282.
o-Brombenzolazo-α-naphthylamin (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 279.
[α,m,p]-Brombenzolazo-α-naphthylamin (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 271.
p-Brombenzolazo-α-naphthylazo-β-naphthol (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 279.
p-Brombenzolazo-α-naphthylazoresorcin (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 279.
β(p)-Brombenzolsulfon-α-benzal-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 234.
β(p)-Brombenzolsulfon-o-methoxycarbostyril (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 264.
β(p)-Brombenzolsulfon-o-methochinaldin (J. Tröger u. J. Kestenbach **114**, 224.
Butylammonium-heptachloroferriat (H. Remy u. H. J. Rothe) **114**, 148.
Butylammonium-tetrachloroferriat (H. Remy u. H. J. Rothe) **114**, 147.

Camphen, Benzopersäureoxydation (H. Meerwein) **113**, 13, 27, 28.
N-Carbäthoxyanthranilsäure (G. Heller u. H. Lauth) **113**, 229.
N-Carbäthoxyisatinsäure (G. Heller u. H. Lauth) **113**, 228.
N-Carbäthoxyisatinsäurephenylhydrazon, Phenylhydrazinsalz (G. Heller u. H. Lauth) **113**, 229.
N-Carbomethoxyanthranilsäure (G. Heller u. H. Lauth) **113**, 231.
N-Carbomethoxyisatinsäure (G. Heller u. H. Lauth) **113**, 230.
Carvacrol (W. Steinkopf u. Th. Höpner) **113**, 151.
γ-Caryophyllen, Anlagerung mit Mercuriacetat (E. Deussen) **114**, 96.
Caryophyllene (E. Deussen) **114**, 65, 81; Anlagerung von Brom an ~ 85; Anlagerung von Mercuriacetat an α,β-~ 86; Umsetzung d. entstand. Verb. mit anorg. Verbb. 87—93, mit org. Verbb. 94, 95; Anlagerungsprodukt d. γ-~ mit Mercuriacetat 96; Über d. Nitrosite d. opt-aktiven ~ 99; blaues β-Nitrosit 99; Jodprodukt hiervon 105; Verhalten d. ~ geg. Natrium u. Amylalkohol 110.
Caryophyllenglykole (E. Deussen) **114**, 84.
γ-Caryophyllenhydroxymercuriacetat **114**, 96.
Chinaldinderivate, β-arylsulfonierte mit o-ständigem Methoxyl (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 221.
Chloralkylsulfoxyd, Bildung aus Rohacetylen u. Chlor (E. Müller u. H. Metzger) **114**, 123.
α-Chlor-β(o)-anisolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 266.
o-Chlorbenzolazo-α-naphthalinazo-m-phenylendiamin (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 274.
o-Chlorbenzolazo-α-naphthalinazoresorcin (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 274.
α-Chlorbenzolazo-α-naphthalindiazoniumchlorid (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 273.
[o,m,p]-Chlorbenzolazo-α-naphthalindiazoniumchlorid (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 274/75/76.

o-Chlorbenzolazo-α-naphthalindiazosulfosäure (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 275.

m-Chlorbenzolazo-α-naphthalindiazosulfosäure (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 285.

m-Chlorbenzolazo-α-naphthalinhydrazinsulfosäure (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 285; o-~ (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 275.

α-Chlorbenzolazo-α-naphthylamin (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 270.

[o,m]-Chlorbenzolazo-α-naphthylamin (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 270; α- ~ (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 271.

m-Chlorbenzolazo-α-naphthylazo-β-naphthol (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 275.

m-Chlorbenzolazo-α-naphthylazoresorcin (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 275.

β(p)-Chlorbenzolsulfon-α-benzal-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 234.

β(p)-Chlorbenzolsulfon-o-methoxycarbostyril (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 263.

β(p)-Chlorbenzolsulfon-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 226.

α-Chlor-β-benzolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 257.

α-Chlor-β(p)-chlorbenzolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 263.

Chlor-2-cyclohexanol-1, Acetylester (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 64; Benzoesäureester 64, p-Nitrobenzoesäureester 65.

Chlor-5-dimethyl-4,6-cumarandion, Kond. mit 2 Mol. Dimethyl-4,6-cumaranon (R. Stollé u. H. Stamm) **114**, 246.

Chloressigsäure, Cyankalium u. Benzaldehyd, neue Umsetzung (M. Henze) **113**, 212.

α-Chlor-β(p)-phenetolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 267.

o-Chlor-phenyl-glykolsäure (O. Behaghel) **114**, 297.

Chlor-5-tetramethyl-4,6,4',6'-oxindirubin (R. Stollé u. H. Stamm) **114**, 247.

α-Chlor-β(p) toluolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 261.

Cinnamyliden-o-brombenzolazo-α-naphthylhydrazon (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 284.

Cinnamyliden-o-chlorbenzolazo-α-naphthylhydrazon (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 277.

Cumarandionderivate, Ringsprengung u. Bildung (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 313.

Cumarandione, Kond. mit Cumarananonen (R. Stollé u. H. Stamm) **114**, 242.

Cyan-1-cyclohexanole-1 (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 50.

N-[α-Cyan-isopropyl]-N-äthyl-harnstoff (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 262.

[α-Cyan-isopropyl]-harnstoff (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 243.

N-[α-Cyan-isopropyl]-N-methyl-harnstoff (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 256.

N-[α-Cyan-isopropyl-N-methyl-N'-phenyl-harnstoff (A. Biltz u. K. Slotta **113**, 257.

Cyankalium, Benzaldehyd u. Chloressigsäure (M. Henze) **113**, 212.

N-Cyanmethyl-N-äthylharnstoff (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 259.

N-[α-Cyanmethyl]-N-methyl-harnstoff (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 253.

N-Cyclohexyl-cyclohexan-cyan-1-amin-1 (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 71.

Dampfdruck, Betrachtungen über den ~ (G. Weissenberger u. F. Schuster) **113**, 180.

p_2-Diacetyldiamino-thiobenzophenon (W. Madelung) **114**, 46.

Diäthylamino-2-cyclohexanol-1 (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 63; Benzoylester 63.

Diäthylamino-2-cyclohexanolbenzoesäureester-1 (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 65.

Diäthylbenzylphenylammoniumjodid (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) **113**, 160.

5,5-Diäthyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 250, 251.
Diäthyl-ureido-acetonitril (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 251.
5,5-Dialkylhydantoine (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 237.
1,3-Dialkyl-hydantoylamide (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 314.
7,9-Dialkyl-4-oxy-4,5-dihydro-harnsäuren (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 314.
p_2-Diamido-benzophenonimid (W. Madelung) **114**, 43.
p_2-Diamidobenzophenon-phenylimid (W. Madelung) **114**, 42.
p,p'-Diamidodiphenyl-cyan aminomethan (W. Madelung) **114**, 44.
p_2-Diamido-thiobenzophenon (W. Madelung) **114**, 44.
as-Dianisyläthylen, Benzopersäureoxydation (H. Meerwein) **113**, 11, 25.
α-Dibenzylamino-β-phenyl-o-methoxychinolin (J. Tröger u. St. Gerö) **113**, 300.
α,β-Dichloräthansulfosäure aus Tetrachlordiäthylsulfoxyd (E. Müller u. H. Metzger) **114**, 134.
Dichloräthylensulfoxyd, Reaktionen (E. Müller u. H. Metzger) **114**, 127.
β,β'-Dichlordiäthylensulfid aus β,β'-Dichlordiäthylensulfoxyd (E. Müller u. H. Metzger) **114**, 135.
β,β'-Dichlordiäthylensulfon aus Tetrachlordiäthylsulfoxyd (E. Müller u. H. Metzger) **114**, 134.
β,β'-Dichlordiäthylensulfoxyd aus α, β, α', β'-Tetrachlordiäthylsulfoxyd (E. Müller u. H. Metzger) **114**, 133.
1,3-Dichlor-3,5,5-dimethyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 248.
Dicyclohexanmorpholin (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 70; Nitrosoverb. 71.
2,6-Di-(2,4-dioxyphenyl)-4-(4-oxyphenyl)-pyryliumchlorid (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 177.
Dihydrocaryophyllen (E. Deussen) **114**, 83.
Dihydrosanten (E. Deussen) **114**, 114.
4,6-Dimethyl-2-äthoxybenzoesäure (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 335.
4,6-Dimethyl-2-äthoxy-phenyl-glyoxylsäure (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 335.
Dimethylamido-benzylidenmethylamin (W. Madelung) **114**, 48.
p-Dimethylaminobenzylidenanilin (W. Madelung) **114**, 40.
Dimethylamino-2-cyclohexanol-1 (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 63.
Dimethylamino-2-cyclohexanol-p-aminobenzoesäureester-1 (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 68.
Dimethylamino-2-cyclohexanol-benzoesäureester-1 (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 66.
Dimethylammonium-tetra-, penta- und heptachloroferriate (H. Remy u. H. J. Rothe) **114**, 145.
Dimethyl-4,6-cumarandion, Kond. mit 2 Mol. Dimethyl-4,6-cumaranon (R. Stollé u. H. Stamm) **114**, 244.
4,6-Dimethyl-cumarandion, α(β)-Phenylhydrazon (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 325/27.
Dimethyldibenzylammoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) **113**, 161.
Dimethyldibenzylarsoniumtrijodid (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) **113**, 163.
1,3-Dimethyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 254.
5,5-Dimethylhydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 240, 243.
1,3-Dimethyl-5-methoxy-hydantoin-5-carbonsäure-methylester (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 320.
4,6-Dimethyl-2-methoxy-phenylglyoxylsäure (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 334.
α,α-Dinaphthylsulfid, Oxydation (R. Knoll) **113**, 45.
Dinitro-p-kresol (W. Steinkopf u. Th. Höpner) **113**, 156.
Dinitronaphtholäther (E. Müller K. Weisbrod) **113**, 39.
Dinitronaphthylamin (E. Müller u. K. Weisbrod) **113**, 38.
2,4-Dinitronaphthyl-1-azid (E. Müller u. K. Weisbrod) **113**, 30, 35.

Dioxo-bernsteinsäure-äthylester (H. Biltz u. G. Schiemann) **113**, 95.

3,4-Dioxybenzal-o-methoxy-β(o)-anisolsulfonchinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 238.

3,4-Dioxybenzal-o-methoxy-β-benzolsulfonchinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 217.

3,4-Dioxybenzal-o-methoxy-β(p)-brombenzolsulfonchinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 237.

3,4-Dioxybenzal-o-methoxychinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 239.

3,4-Dioxybenzal-o-methoxy-β(p)-chlorbenzolsulfonchinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 237.

3,4-Dioxybenzal-o-methoxy-β(β)-naphthalinsulfonchinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 219.

3,4-Dioxybenzal-o-methoxy-β(o)-phenetolsulfonchinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 238.

3,4-Dioxybenzal-o-methyoxy-β(p)-phenetolsulfonchinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 218.

3,4-Dioxybenzal-o-methoxy-β(p)-toluolsulfonchinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 218.

3,4-Dioxybenzyl-o-methoxychinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 240.

Dioxy-2,2'-dicyclohexylamine (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 49.

2,2'-Dioxydicyclohexylamin, Triacetat (A. Kötz und P. Merkel) **113**, 70.

Dioxy-glyoxalidon-dicarbonsäure-äthylester (H. Biltz u. G. Schiemann) **113**, 95.

2,6-Di-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-pyranol (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 177.

2,6-Di-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-pyryliumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 176.

2-(2,4-Dioxyphenyl)-4,6-di-(4-oxyphenyl)-pyryliumchlorid) W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 174.

as-Diphenyläthylen, Benzopersäureoxydation (H. Meerwein) **113**, 11, 25.

Diphenyljodoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) **113**, 164.

2,6-Diphenyl-4-(4-methoxyphenyl)-pyrylium-perchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 178.

Diphenylmethyl-α-naphthylsulfid (R. Knoll) **113**, 43, 45.

Diphenylmethyl-α-naphthylsulfoxyd (R. Knoll) **113**, 43.

Diphenylmethylphenylsulfid (R. Knoll) **113**, 42, 45.

Diphenylmethylphenylsulfon (R. Knoll) **113**, 43.

Diphenylmethylphenylsulfoxyd (R. Knoll) **113**, 42.

1,4-Diphenyl-2-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-pyridinium, Perchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 172.

1,6-Diphenyl-2-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-pyridiniumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 175.

1,4-Diphenyl-2-(2-oxy-4-methylphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-pyridinium-pikrat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 169.

2,6-Diphenyl-4-(4-oxyphenyl)-pyryliumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 178.

1,1-Diphenylpropylen, Benzoepersäureoxydation (H. Meerwein) **113**, 11, 26.

Ditolyljodoniumtrijodid (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) **113**, 165.

Eisenverbb. mit den Koordinationszahlen fünf und sieben (H. Remy u. H. J. Rothe) **114**, 137.

Eugenol, Benzopersäureoxydation (H. Meerwein) **113**, 11, 12, 26.

Farbstoff aus Tetramethyl-p_2-diamidothiobenzophenon (W. Madelung) **114**, 55.
l-α-Fenchen, Benzopersäureoxydation (H. Meerwein) **113**, 13, 27, 28.
Formaldehyd, monomerer (M. Trautz u. E. Ufer) **113**, 105.
Formylanthranilsäure (G. Heller u. H. Lauth) **113**, 229.
Formylisatinsäure (G. Heller u. H. Lauth) **113**, 228.

Gartennelkenextraktöl (W. Treff, F. Ritter u. H. Wittrisch) **113**, 357.
Generatorteer, phenolische Bestandteile (W. Steinkopf u. Th. Höpner) **113**, 137.
Ginsterblütenextraktöl (W. Treff, F. Ritter u. H. Wittrisch) **113**, 360.
Glykolsäureabkömmlinge, Veränderung der Acidität (O. Behaghel) **114**, 287.
Glykol-diäthyläther (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 312.
Grignards Reagens, Herstellung; Vorlesungsversuch (H. Schmalfuß) **113**, 46.

Harnsäure, Mechanismus d. Oxydation d. ~ (H. Biltz u. G. Schiemann) **113**, 77.
Harnstoffchlorhydrid u. Eisenchlorid (H. Remy u. H. J. Rothe) **114**, 149.
Hydantoin-carbonsäureabkömmlinge; Übersicht (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 110/11.
Hydantoine, Herst. (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 233, 237ff.

N-**I**satinkohlensäureäthylester (G. Heller u. H. Lauth) **113**, 228.
Isatinnatrium, Einw. auf Chlorkohlensäureester (G. Heller u. H. Lauth) **113**, 225.
Isatin-β-phenylhydrazon (G. Heller u. H. Lauth) **113**, 232.
Isocaryophyllenalkohol (E. Deussen) **114**, 120.
Isoeugenol, Benzopersäureoxydation (H. Meerwein) **113**, 11, 12, 26.
Isomerien in der Isatinreihe, Berichtigungen (A. Hantzsch) **114**, 57.
β-Isopropyl-δ-acetyl-n-valeriansäure (H. Meerwein) **113**, 22.
Isopropyl-4-methyl-7-cumarandion, Kond. mit 2 Mol. Dimethyl-4,6-cumaranon (R. Stollé und H. Stamm) **114**, 247.
Isopropyl-4-trimethyl-7,4′,6′-oxindirubin (R. Stollé u. H. Stamm) **114**, 248.
Isosafrol, Benzopersäureoxydation (H. Meerwein) **113**, 11, 12, 26.

Jasminblütenextraktöl, deutsches (W. Treff, F. Ritter und H. Wittrisch) **113**, 358.
Jodoformanlagerungsprodukte (W. Steinkopf, J. Roch und K. Schultz) **113**, 160.

Kaffoliden (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 312.
Kaliumpentachloroferriat (H. Remy u. H. J. Rothe) **114**, 143.
Komplex- u. Konjunktionsformeln (A. Hantzsch) **113**, 185.
Kresoxyessigsäuren (W. Steinkopf u. Th. Höpner) **113**, 155/56.

Leitfähigkeitsmessungen am Methylammonium-heptachloro-hemiaquo-ferriat usw. (H. Remy u. H. J. Rothe) **114**, 149.
d-Limonen, Benzopersäureoxydation (H. Meerwein) **113**, 14, 19, 28.
Limonen-1,2-glykol (H. Meerwein) **113**, 20.
Limonen-1,2-monoxyd (H. Meerwein) **113**, 19.
Lupinenblütenextraktöl (W. Treff, F. Ritter u. H. Wittrisch) **113**, 359.

Magnesiumpentachloroferrat (H. Remy u. H. J. Rothe) **114**, 143.
Menthan-1,2-diol (H. Meerwein) **113**, 20.
$\Delta^{8,9}$-Menthen-1,2-diol (Limonen-1,2-glykol (H. Meerwein) **113**, 20.
Mesitoxyessigsäure (W. Steinkopf u. Th. Höpner) **113**, 154.
Mesoxalsäure, Umsetzung mit Harnstoff (H. Biltz u. G. Schiemann) **113**, 101. (H. Biltz u. F. Lachmann) 334.

o-Methoxy-α-amino-β-phenylchinolin, Red. (J. Tröger u. St. Gerö) **113**, 299.

o-Methoxy-β-arylsulfonchinaldine Kond. mit Aldehyden u. Phthalsäureanhydrid (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 211.

p-(m)-Methoxybenzyliden-o-halogenbenzolazo-α-naphthylhydrazone (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 276, 278, 283.

o-Methoxycarbostyrilcarbonsäure (J. Tröger u. St. Gerö) **113**, 308.

o-Methoxychinaldin (J. Tröger u. St. Gerö) **113**, 295.

o-Methoxy-2,4-diketo-1,2,3,4-tetrahydro-1,3-chinolindiazin (J. Tröger u. St. Gerö) **113**, 304.

5-Methoxy-1,3-dimethyl-hydantoin (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 321.

5-Methoxy-hydantoin-carbonsäure (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 325.

5-Methoxy-hydantoin-5-carbonsäure-methylester (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 316.

5-Methoxy-hydantoyl-phenylamid (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 325.

Methoxyl, o-ständiges, Einfluß ... (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 199.

6-(4-Methoxy)-2-(4-methoxy-2-violon) (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 170.

2-(2-Methoxy-4-methylphenyl)-4,6-diphenylpyryliumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde und H. Koenen) **114**, 162.

o-Methoxy-α-oxychinolin-β-carbonsäure (J. Tröger u. St. Gerö) **113**, 308.

2-(2-Methoxyphenyl)-4,6-diphenylpyryliumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 162.

4-(4-Methoxyphenyl)-6-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-2-(4-methoxy-2-violon) (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 176.

o-Methoxy-phenyl-thio-glykolsäure (O. Behaghel) **114**, 300.

o-Methoxy-Py-tetrahydrochinaldin, Benzoylverb. (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 210.

1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 328.

1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-amid (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 330.

1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-carbaminsäure-äthylester (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 329.

5-Methyl-2-äthoxy-phenyl-glyoxylsäure (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 334.

5-Methyl-5-äthyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 249, 250.

Methyläthylketon u. β-Naphthol-α-aldehyd (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) **114**, 190. ~ u. Resorcylaldehyd 197.

Methyl-äthyl-ureido-acetonitril (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 249.

α-Methylamino-acetonitril (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 252.

Methyl-1-amino-3-cyclohexanol-4 (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 51, 60.

α-Methylamino-isobuttersäurenitril (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 255.

Methylammonium-tetra- und heptachloro-hemiaquo-ferriat (H. Remy u. H. J. Rothe) **114**, 144/45.

Methylanthrachinone, Schwefelungs- und Oxydationsprodukte (A. Schaarschmidt u. H. Lewyeff) **113**, 48.

(2-Methyl-3-benzolsulfon-8-methoxychinaldin) (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 202.

Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3 (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 51, 52, 59, 62.

Methyl-1-cyclohexenoxyd-3,4 (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 51, 59, 62.

Methylenamino-acetonitril (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 239.

1-Methyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 252, 254.

3-Methyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 240.

o,(p)-Methyl-mercapto-phenyl-thioglykolsäure (O. Behaghel) **114**, 304.

5-Methyl-2-methoxy-phenyl-glyoxylsäure (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 333.

1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxy-hydantoyl-methylamid (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 326. — äthylamid 327.
1 Methyl-4 methylimino-5-methoxy-hydantoylamide (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 313.
2-Methyl-[3,4,5,6]-nitrobenzolazo-α-naphthalindiazoniumchlorid (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 281/82/83.
2-Methyl-5-nitrobenzolazo-α-naphthalindiazosulfosäure (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 290/91.
2-Methyl-4-nitrobenzolazo-α-naphthalinhydrazinsulfosäure (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 290.
2-Methyl-5-nitrobenzolazo-α-naphthalinhydrazinsulfosäure (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 291.
2-Methyl-[3,5,6]-nitrobenzolazo-α-naphthylamin J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 272/73.
6-Methyl-4-nitrobenzolazo-α-naphthylamin (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 272.
2-Methyl-4-nitrobenzolazo-α-naphthylazo-β-naphthol (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 283.
2-Methyl-4-nitrobenzolazo-α-naphthylazoresorcin (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 283.
Methylpentadecanon (H. Walbaum) **113**, 168.
3-Methyl-spiro-benzo-naphtho-pyran (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) **114**, 192.
3-Methyl-spiro-dibenzopyran (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) **114**, 187.
3-Methyl-spiro-di-naphthopyran (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) **114**, 190.
Methyltribenzylarsoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) **113**, 163.
Michlers Keton (W. Madelung) **114**, 49; Acetale 52; Diäthylmercaptol 52; Gemischtes Mercaptolacetol 53.
Monoäthylenglykoxynitrosocaryophyllen (E. Deussen) **114**, 73.
Moschusaroma (H. Walbaum) **113**, 166.
Muscol (H. Walbaum) **113**, 168.
Muscolphenylurethan (H. Walbaum) **113**, 168.
Muscon, Oxydation (H. Walbaum) **113**, 167.

β-Naphthalinsulfonaceton (J. Tröger u. C Pape) **114**, 204.
β(β)-Naphthalinsulfon-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 204. Reduktion 210.
β-Naphthol-α-aldehyd und Aceton, Salzsaure Salze (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) **114**, 188.
β-Naphthol-α-aldehyd und Methyläthylketon, salzsaures Salz (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u H. Wübken) **114**, 190.
β-Naphthol-α-aldehyd und Phenylaceton (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) **114**, 193.
Nitrobenzol, Systeme mit ~ u. Oxynitrobenzolen (G. Weissenberger, R. Henke u. F. Kawenski) **113**, 171.
[o,m,p]-Nitrobenzolazo-α-naphthalindiazoniumchlorid (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 279/80.
p-Nitrobenzolazo-α-naphthalindiazosulfosäure (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 290.
[o,m,p]-Nitrobenzolazo-α-naphthylamin (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 272.
4-Nitro-1,2-naphthochinon-dioximperoxyd (E. Müller u. K. Weisbrod) **113**, 36, 38.
1-Nitro-3,5,5-trimethyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **114**, 247.

Oxalursäure (H. Biltz u. G. Schiemann) **113**, 77/78, 89.
Oxonsäure (H. Biltz u. G. Schiemann) **113**, 77/78.
Oxyacetylendiurein-carbonsäure (H. Biltz u. G. Schiemann) **113**, 77/78, 84, 87.
o-Oxybenzyliden-p-brombenzolazo-α-naphthalinhydrazon (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 288.
o-Oxybenzyliden-m-chlorbenzolazo-α-naphthalinhydrazon (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 285.

o(p)-Oxybenzyliden-o-chlorbenzolazo-α-naphthylhydrazon (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 277/78.

o-Oxybenzyliden-2-methyl-5-nitrobenzolazo-α-naphthalinhydrazon (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 292.

α-Oxy-α-carbäthoxy-β-oxydihydroindol (G. Heller u. H. Lauth) **113**, 229.

α-Oxy-α-carboxy-β-oxydihydroindol (G. Heller u. H. Lauth) **113**, 228.

2-Oxy-2-carboxy-4-oxytetrahydrochinolin (G. Heller u. H. Lauth) **113**, 229.

α-Oxy-β-cyan-o-methoxychinolin (J. Tröger u. St. Gerö) **113**, 302

N-o-Oxycyclohexyl-cyclohexancyan-1-amin-1 (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 72.

N-o-Oxycyclohexyl-cyclohexanamin-1-carbonsäure-1 (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 74.

Oxydationsgeschwindigkeit ungesättigter Verbb. durch Benzopersäure (H. Meerwein) **113**, 9.

2-Oxy-4,6-dimethyl-phenylglyoxylsäure, Phenylhydrazon (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 327.

5-Oxy-hydantoin-carbonsäure (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 309.

5-Oxy-hydantoyl-amide (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 317.

α-Oxy-o-methoxychinolin-β-carbonsäure (J. Tröger u. St. Gerö) **113**, 304.

2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4,6-di-(4-methoxyphenyl)-pyridin (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 173.

2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-pyryliumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 172.

2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenylpyridin (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 175.

2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-phenyl-6-(4-methoxyphenyl)-pyranol (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 171.

2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-phenyl-6-(4-methoxyphenyl)-pyridin (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 171.

2-(2-Oxy-methylphenyl)-4,6-diphenylpyranol (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 164.

2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-4,6-diphenylpyridin (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 164.

2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-4-phenylpyridin (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 168.

2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-6-(2-oxyphenyl)-4-phenylpyridin (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 166.

2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-4-phenyl-6-(4-methoxyphenyl)-pyranol (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 168.

6-(2-Oxy-4-methylphenyl)-4-phenyl-2-(2-violon) (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 165.

Oxynitrobenzole, Systeme mit Nitrobenzol u. den ~ (G. Weissenberger, R. Henke u. F. Kawenoki) **113**, 171.

2-(2-Oxyphenyl)-4,6-diphenylpyrylium-perchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 161.

o-Oxy-phenyl-glyoxylsäure (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 332.

α-Oxy-β-phenyl-o-methoxychinolin (J. Tröger u. St. Gerö) **113**, 301.

2-(2-Oxyphenyl)-4-phenyl-6-(2-oxy-4-methylphenylpyranol (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 166.

5-Oxy-pseudoharnsäure (H. Biltz u. G. Schiemann) **113**, 77, 99.

4-Oxy-5-ureido-glyoxalidon-(2) (H. Biltz u. G. Schiemann) **113**, 84.

Päonol, Pyrylium- u. Pyridiniumsalze aus ~ (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 169.

β(o)-Phenetolsulfon-α-benzal-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 235.

β(p)-Phenetolsulfon-o-methoxycarbostyril (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 267.

β(o)-Phenetolsulfon-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 227.

β(p)-Phenetolsulfon-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 203; Reduktion 210.

Phenole, Nachweis im Teer (W. Steinkopf u. Th. Höpner) **113**, 154.

Phenoxyessigsäure (W. Steinkopf u. Th. Höpner) **113**, 155.

1-Phenyl-3-acetyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 265.

α-Phenylamido-β(o)-anisolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 266.

α-Phenylamido-β-benzolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 258.

α-Phenylamido-β(p)-toluolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 262.

as-Phenylanisyläthylen, Benzopersäureoxydation (H. Meerwein) **113**, 11, 25.

1-Phenyl-2,6-di-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-pyridiniumpikrat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 177.

p-Phenylen-bis-thio-glykolsäure (O. Behaghel) **114**, 310.

1-Phenyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 263, 266.

3-Phenylhydantoine (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 236, 267.

α-Phenyl-o-methoxychinolin (J. Tröger u. St. Gerö) **113**, 296.

1-Phenyl-3-methyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 265.

1-Phenyl-2-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-4,6-di-(4-methoxyphenyl)-pyridiniumpikrat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 174.

3-Phenyl-spiro-dinaphthopyran (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) **114**, 193.

3-Phenyl-spiro-naphtho-benzopyran (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) **114**, 196.

Phenylsulfid, Oxydation (R. Knoll) **113**, 45.

Phenylurethane (W. Steinkopf u. Th. Höpner) **113**, 139/41.

Pinen, Benzopersäureoxydation (H. Meerwein) **113**, 13, 27, 28.

Piperidyl-1-cyan-1-cyclohexan (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 74.

Piperidyl-1-cyclohexancarbonsäure-1, Säureamid (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 76.

Piperonalkondensationsprodukte, Reduktion (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 219.

α-Propenyl-β(p)-brombenzolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 232.

α-Propenyl-β(p)-chlorbenzolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 233.

Propylammonium-tetra- und heptachloroferriate (H. Remy u. H. J. Rothe) **114**, 147.

α-Propylenglykoxynitrosocaryophyllen (E. Deussen) **114**, 102.

Propyltribenzylammoniumjodid (W. Steinkopf, J. Roch und K. Schultz) **113**, 162.

Pseudocumenol, Phenylurethan (W. Steinkopf u. Th. Höpner) **113**, 151.

Pseudocumenoxyessigsäure (W. Steinkopf u. Th. Höpner) **113**, 154.

Pyryliumverbb. aus o-Oxy- u. o-Methoxyacetophenonen (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 161.

Py-Tetrahydro-α-phenyl-o-methoxychinolin (J. Tröger u. St. Gerö) **113**, 297.

Py-Tetrahydro-o-methoxychinaldin, Benzoylverb. (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 231.

Py-Tetrahydro-β-phenyl-o-methoxychinolin (J. Tröger u. St. Gerö) **113**, 299.

Resorcylaldehyd u. Methyläthylketon (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) **114**, 197.

Safrol, Benzopersäureoxydation (H. Meerwein) **113**, 11, 12, 26.

Salicylaldehyd und Methyläthylketon, Salzsaures Salz (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) **114**, 187.

Salze, farbige, d. Di- und Triphenylmethanreihe (W. Madelung)

114, 1; ~ d. aminosubstituierten arom. Ketone u. Thioketone 20; ~ von Phenolaldehyden u. -ketonen 29.
Santen (E. Deussen) **114**, 111.
Santennitrosit (E. Deussen) **114**, 115.
Santennitrosithydrochlorid (E. Deussen) **114**, 117.
Santenol (E. Deussen) **114**, 114.
Schiffsche Basen aus Dimethylaminobenzaldehyd u. ihre Salze (W. Madelung) **114**, 16.
Solvatochromie (E. Fischer) **113**, 192.
Spiro-di-benzopyrane (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) **114**, 179.
Spiro-di-naphthopyran (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) **114**, 189.
Sulfide ⟶ Sulfoxyde (R. Knoll) **113**, 40.
Sulfoxyde ⟵ Sulfide (R. Knoll) **113**, 40.
Summenformel, hochmolekularer Naturstoffe (O. Dischendorfer) **113**, 1.

Terpene, Oxydationsgeschwindigkeit (H. Meerwein) **113**, 13.
Terpenreihe (Mono- und Sesqui-), Untersuchungen in der ~ (E. Deussen) **114**, 63.
α-Terpineol, Benzoesäureoxydation (H. Meerwein) **113**, 16, 29.
Tetrabenzylarsoniumjodid - Jodoform (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) **113**, 164.
Tetrachlordiäthylsulfid aus Tetrachlordiäthylsulfoxyd (E. Müller u. H. Metzger) **114**, 135.
Tetrachlordiäthylsulfoxyd (E. Müller u. H. Metzger) **114**, 128.
α,β,α′,β′-Tetrachlordiäthylsulfoxyd, Synthese aus β,β′-Dichloräthylsulfid (E. Müller u. H. Metzger) **114**, 136.
α-Tetrahydro-carvon (H. Meerwein) **113**, 21.
Tetrahydro-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 255.
Tetramethylammonium-tetrachloroferriat (H. Remy u. H. J. Rothe) **114**, 146.
Tetramethyldiamidodiphenyl-äthylmercapto-cyanmethan (W. Madelung) **114**, 54.
Tetramethyl-diamido-diphenylcyan-carboniumfarbsalz, Äthyl thiocarbinolbase (W. Madelung **114**, 54.
Tetramethyl-p_2-diamidothiobenzophenon, Farbstoff aus ~ (W. Madelung) **114**, 55.
Tetramethyldiamido-thiobenzophenon, Leukocyanid d. Äthylmercaptofarbsalzes aus ~ (W. Madelung) **114**, 54.
Tetramethyl-diaminobenzophenon, Perchlorate (W. Madelung) **114**, 49, 50; Einw. von Essigsäureanhydrid auf Michlers Keton 50.
Tetramethyldiaminodiphenyl-äthylmercapto-äthoxy-methan (W. Madelung) **114**, 53.
Tetramethyldiaminodiphenyl-dicyan-methan) **114**, 52.
1,3,5,5-Tetramethyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 257.
Tetramethyl-4,6,4′,6′-oxindirubin (R. Stollé u. H. Stamm) **114**, 245.
Thio-hydrochinon-mono-essigsäure (O. Behaghel) **114**, 308.
β(p)-Toluolsulfon-o-methoxycarbostyril (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 261.
β(p)-Toluolsulfon-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 203; Reduktion 210.
β(p)-Toluolsulfon-o-methoxythiocarbostyril (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 262.
m-Tolyl-thio-glykolsäure (O. Behaghel) **114**, 300.
p-Tolyliden-o-brombenzolazo-α-naphthylhydrazon (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 284.
Tribenzylsulfoniumjodid - Jodoform (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) **113**, 164.
2,4,6-Tri-(4-methoxyphenyl)-2-(2-violon) (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 173.
Trimethylammonium-tetra-u. pentachloro-ferriat (H. Remy u. H. J. Rothe) **114**, 146.

Trimethylbenzylarsoniumjodid (W. Steinkopf, J. Roch und K. Schultz) **113**, 162.

1,3,7-Trimethyl-harnsäureglykoldimethyläther (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 313.

1,5,5-Trimethyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 255, 256.

3,5,5-Trimethyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 245.

1,5,5-Trimethyl-3-phenyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 257, 258.

Triphenylmethylphenylsulfid (R. Knoll) **113**, 44, 45.

Triphenylmethylphenylsulfoxyd (R. Knoll) **113**, 44.

Ureïdotartronsäure (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 333.

Uroxansäure (H. Biltz u. G. Schiemann) **113**, 77/78.

Valeriansäure (H. Walbaum) 113, 170.

Veilchenblätterextraktöl (W. Treff, F. Ritter u. H. Wittrisch, **113**, 357.

o-Violone (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 153.

1,3,5-Xylenol (W. Steinkopf u. Th. Höpner) **113**, 156.

sym. m-Xylenol, Äthyläther (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 335.

Xylenole, Phenylurethane (W. Steinkopf u. Th. Höpner) 113, 151.

Xylenoxyessigsäuren, [1,2,3-, 1,3,2-] W. Steinkopf u. Th. Höpner) **113**, 154.

Formelregister

C_2-Gruppe

$C_2H_4O_3Cl_2S$ α,β-Dichloräthansulfosäure (E. Müller u. H. Metzger) **114**, 135.

C_3-Gruppe

$C_3H_6N_2$ α-Methylamino-acetonitril (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 253.

C_4-Gruppe

$C_4H_8N_2$ α-Aminoisobuttersäurenitril (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 242.
α-Äthylamino-acetonitril (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 259.

— 4 III —

$C_4H_4Cl_2S$ β,β'-Dichlordiäthylensulfid (E. Müller u. H. Metzger) **114**, 135.
$C_4H_4Cl_4S$ Tetrachlordiäthylsulfid (E. Müller u. H. Metzger) **114**, 136.
$C_4H_7ON_3$ N-[α-Cyanmethyl]-N-methylharnstoff (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 254.

— 4 IV —

$C_4H_4OCl_2S$ β,β'-Dichlordiäthylensulfoxyd (E. Müller u. H. Metzger) **114**, 133.
$C_4H_4O_2Cl_2S$ β,β'-Dichlordiäthylensulfon (E. Müller u. H. Metzger) **114**, 134.
$C_4H_6OCl_4S$ Tetrachlordiäthylsulfoxyd (E. Müller u. H. Metzger) **114**, 132, 136.

C_5-Gruppe

$C_5H_{10}N_2$ α-Amino-methyl-äthyl-essigsäurenitril (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 249.
α-Methylamino-isobuttersäure-nitril (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 255.

— 5 III —

$C_5H_6O_5N_4$ Oxy-acetylendiurein-carbonsäure (H. Biltz u. G. Schiemann) **113**, 86/87.
$C_5H_9ON_3$ [α-Cyan-isopropyl]-harnstoff (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 243.
N-Cyanmethyl-N-äthylharnstoff (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 260.
$C_5H_9O_5N_3$ 5-Oxy-hydantoyl-methylamid, Monohydrat (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 318.

— 5 IV —

$C_5H_6O_2N_2Cl_2$ 1,3-Dichlor-5,5-dimethyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 248, 249.

C_6-Gruppe

$C_6H_{12}N_2$ α-Amino-diäthyl-essigsäure-nitril (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 251.
α-Äthylamino-isobuttersäure-nitril (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 261.

— 6 III —

$C_6H_6O_6N_4$ Acetylendiurein-dicarbonsäure (H. Biltz u. G. Schiemann) **113**, 98.

$C_6H_8O_5N_2$ 5-Äthoxy-hydantoin-carbonsäure (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 323/24.

$C_6H_9O_4N_3$ 1-Nitro-3,5,5-trimethyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 247.
5-Oxy-hydantoyl-äthyl-amid (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 319.

$C_6H_{10}O_2N_2$ 5-Methyl-5-äthyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 250.
1,5,5-Trimethyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 257.
1-Äthyl-3-methyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 261.

$C_6H_{11}ON_3$ Methyl-äthyl-ureido-acetonitril (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 250.
N-[α-Cyan-isopropyl]-N-methylharnstoff (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 256.

C_7-Gruppe

$C_7H_{10}O_3N_2$ 1-Acetyl-5,5-dimethyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 246.

$C_7H_{11}O_4N_3$ 5-Äthoxy-hydantoyl-methylamid (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 322.

$C_7H_{12}O_2N_2$ 5,5-Diäthyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 252.
1,3,5,5-Tetramethyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 257.
1-Äthyl-5,5-dimethyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 262.

$C_7H_{13}ON_3$ Diäthyl-ureido-acetonitril (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 251.
N-[α-Cyan-isopropyl]-N-äthyl-harnstoff (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 262.

$C_7H_{13}OCl$ Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3 (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 60.

$C_7H_{13}O_5N_3$ 5-Oxyhydantoyl-methylamid, Alkoholat (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 317.

$C_7H_{15}ON$ Methyl-1-amino-3-cyclohexanol-4 (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 62.

C_8-Gruppe

$C_8H_7O_3Cl$ o-Chlor-phenyl-glykolsäure (O. Behaghel) **114**, 297.

$C_8H_8O_2S_2$ Thio-hydrochinon-monoessigsäure (O. Behaghel) **114**, 309.

$C_8H_{10}O_6N_4$ Acetylendiurein-dicarbonsäure-dimethylester (H. Biltz u. G. Schiemann) **113**, 97.

$C_8H_{12}O_3N_2$ 1-Acetyl-3,5,5-trimethyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 246.

$C_8H_{12}O_5N_2$ 5-Äthoxy-hydantoin-5-carbonsäure-äthylester (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 316.

$C_8H_{13}O_2Cl$ Chlor-2-cyclohexanol-1, Acetylester (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 64.

$C_8H_{13}O_4N_3$ 5-Äthoxy-hydantoyl-äthylamid (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 322.

$C_8H_{17}ON$ Dimethylamino-2-cyclohexanol-1 (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 64.

C_9-Gruppe

C_9H_{16} Dihydrosanten (E. Deussen) **114**, 114.

$C_9H_{10}O_2$ o-Methoxyacetophenon (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 161.

$C_9H_{14}O$? Sauerstoffhaltiges Derivat des Santens (E. Deussen) **114**, 113.

$C_9H_{16}O$ Santenol (E. Deussen) **114**, 115.

— 9 III —

$C_9H_{10}O_3S$ m-Tolyl-thio-glykolsäure (O. Behaghel) **114**, 300.

$C_9H_{10}O_2S_2$ o-Methyl-mercapto-phenyl-thio-glykolsäure (O. Behaghel) **114**, 305; p-Verb. 306.

$C_9H_{10}O_3S$ o-Methoxy-phenyl-thio-glykolsäure (O. Behaghel) **114**, 301.

$C_9H_{13}O_5N_3$ 1-Methyl-5 äthoxy-hydantoyl-amid, Acetylverb. (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 330.

$C_9H_{14}O_3N_2$ Santennitrosit (E. Deussen) **114**, 116; grünes Nitrosit 119.

$C_9H_{14}O_4N_2$ Santen, blaues Nitrosit, Belichtungsprodukt (E. Deussen) **114**, 119.

$C_9H_{14}O_5N_2$ 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-äthylester (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 329.

$C_9H_{15}O_4N_3$ 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-äthylamid (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 332.

$C_9H_{16}O_3N_2$ Santennitrosit, Hydrierungsprodukt (E. Deussen) **113**, 118.

$C_9H_{16}O_3N_4$ 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxy-hydantoyl-methylamid (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 326.

— 9 IV —

$C_9H_{15}O_3N_2Cl$ Santennitrosithydrochlorid (E. Deussen) **114**, 117.

$C_9H_{15}OJHg$ Santen, Mercuriacetat, Jodverb. (E. Deussen) **114**, 112.

C_{10}-Gruppe

$C_{10}H_{14}$ Dehydrierungsprodukt des Caryophyllens (E. Deussen) **114**, 82.

$C_{10}H_{10}O_4$ 5-Methyl-2-methoxy-phenyl-glyoxylsäure (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 333.

$C_{10}H_{12}O_2$ o-Aceto-p-kresolmethyläther (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 162.

$C_{10}H_{12}O_3$ Äthylphenoxyessigsäuren, [o-, m-, p-] (W. Steinkopf u. Th. Höpner) **113**, 153/54.
Xylenoxyessigsäuren, [1,2,3-, 1,3,2-] (W. Steinkopf u. Th. Höpner) **113**, 154.

$C_{10}H_{14}O$ sym. m-Xylenol, Äthyläther (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 335.

$C_{10}H_{14}N_2$ Dimethylamido-benzylidenmethylamin (W. Madelung) **114**, 49.
$C_{10}H_{16}O$ Limonen-1,2-monoxyd (H. Meerwein) **113**, 20.
$C_{10}H_{20}O_2$ Menthan-1,2-diol (H. Meerwein) **113**, 21.
$C_{10}H_{30}O_4$ Muscon, Oxydationsprodukt (H. Walbaum) **113**, 168.

— 10 III —

$C_{10}H_5O_4N_3$ 4-Nitro-1,2-naphthochinondioximperoxyd (E. Müller u. K. Weisbrod) **113**, 37, 38.
$C_{10}H_5O_4N_5$ 2,4-Dinitronaphthyl-1-azid (E. Müller u. K. Weisbrod) **113**, 36.
$C_{10}H_7O_4N_3$ Dinitronaphthylamin (E. Müller u. K. Weisbrod) **113**, 38.
$C_{10}H_9O_4N_3$ 5-Oxy-hydantoyl-phenylamid (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 320.
$C_{10}H_9O_5N$ N-Carbomethoxyisatinsäure (G. Heller u. H. Lauth) **113**, 230.
$C_{10}H_{10}O_2N_2$ 1-Phenyl-3-methyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 265.
$C_{10}H_{10}O_4S_2$ p-Phenylen-bis-thio-glykolsäure (O. Behaghel) **114**, 310/11.
$C_{10}H_{11}O_4N$ N-Carbäthoxyanthranilsäure (G. Heller u. H. Lauth) **113**, 230.
$C_{10}H_{13}ON$ Tetrahydro-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 225.
$C_{10}H_{14}O_6N_4$ Acetylendiurein-dicarbonsäureäthylester (H. Biltz u. G. Schiemann) **113**, 96.
$C_{10}H_{15}O_5N_3$ 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-methylamid, Acetylverbindung (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 331.
$C_{10}H_{16}JAs$ Trimethylbenzylarsoniumjodid (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) **113**, 162.
$C_{10}H_{18}O_3N_4$ 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxy-hydantoyläthylamid (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 327.

— 10 IV —

$C_{10}H_{14}ONJ$ Dimethylamidobenzaldehyd, Jodmethylat (W. Madelung) **114**, 48.
$C_{10}H_{14}O_3N_2S$ α-Amido-β-benzolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 253.

C_{11}-Gruppe

$C_{11}H_{12}O_4$ 5-Methyl-2-äthoxy-phenylglyoxylsäure (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 334.
4,6-Dimethyl-2-methoxy-phenyl-glyoxylsäure (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 334.
$C_{11}H_{14}O_3$ Mesitoxyessigsäure (W. Steinkopf u. Th. Höpner) **113**, 154.
Pseudocumenoxyessigsäure (W. Steinkopf u. Th. Höpner) **113**, 154.
4,6-Dimethyl-2-äthoxybenzoesäure (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 335.

— 11 III —

$C_{11}H_8O_2N_2$ α-Oxy-β-cyan-o-methoxychinolin (J. Tröger u. St. Gerö) **113**, 303.
$C_{11}H_9O_4N$ α-Oxy-o-methoxychinolin-β-carbonsäure (J. Tröger u. St. Gerö) **113**, 304.
o-Methoxy-α-oxychinolin-β-carbonsäure, (o-Methoxycarbostyrilcarbonsäure) (J. Tröger u. St. Gerö) **113**, 308.

$C_{11}H_{10}O_3N_2$ 1-Phenyl-3-acetylhydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 265.
$C_{11}H_{11}ON$ o-Methoxychinaldin (J. Tröger u. St. Gerö) **113**, 296.
$C_{11}H_{11}O_4N_3$ 5-Methoxy-hydantoylphenylamid (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 325.
$C_{11}H_{11}O_5N$ N-Isatinkohlensäureäthylester (G. Heller u. H. Lauth) **113**, 228.
N-Carbomethoxyisatinsäuremethylester (G. Heller u. H. Lauth) **113**, 230.
$C_{11}H_{12}O_3N_2$ 1-Anisyl-3-methylhydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 266.
$C_{11}H_{12}O_3S_3$ p-Äthyl-xanthogen-phenylen-thio-glykolsäure (O. Behaghel) **114**, 308.
$C_{11}H_{17}N_2J$ Dimethylamido-benzylidenmethylamin, Jodmethylat (W. Madelung) **114**, 49.
$C_{11}H_{17}J_4As$ Trimethylbenzylarsoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) **113**, 163.
$C_{11}H_{18}O_3Hg$ Santen, Anlagerung von Mercuriacetat (E. Deussen) **114**, 112.
$C_{11}H_{18}O_4N_4$ 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxy-hydantoyl-methylamid, Acetylverbindung (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 326.
$C_{11}H_{21}O_3N_3$ β-Isopropyl-δ acetyl-n-valeriansäure, Semicarbazon (H. Meerwein) **113**, 22.

— 11 V —

$C_{11}H_{15}ONCl_4Au$ o-Methoxychinaldin, Goldsalz (J. Tröger u. St. Gerö) **113**, 296.

C_{12}-Gruppe

$C_{12}H_{14}O$ 4,6-Dimethyl-2-methoxy-phenylglyoxylsäure, Methylester (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 335.
$C_{12}H_{14}O_4$ 5-Methyl-2-methoxyphenylglyoxylsäure, Äthylester (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 334.
5-Methyl-2-äthoxyphenylglyoxylsäure, Methylester (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 334.
4,6-Dimethyl-2-äthoxy-phenylglyoxylsäure (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 335.
$C_{12}H_{20}N_2$ Piperidyl-1-cyan-1-cyclohexan (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 75.

— 12 III —

$C_{12}H_9O_3N_3$ o-Methoxy-2,4-diketo-1,2,3,4-tetrahydro-1,3-chinolindiazin (J. Tröger u. St. Gerö) **113**, 306.
$C_{12}H_{10}O_5N_2$ Dinitronaphtholäther (E. Müller u. K. Weisbrod) **113**, 39.
$C_{12}H_{12}O_4N_2$ 1-Anisyl-3-acetyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 266.
$C_{12}H_{14}O_2N_2$ 1,5,5-Trimethyl-3-phenylhydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 258.
$C_{12}H_{15}ON_3$ N-[α-Cyan-isopropyl]-N-methyl-N'-phenyl-harnstoff (H. Biltz u. K. Slotta) **113**, 258.
$C_{12}H_{20}O_2N_2$ Dicyclohexanmorpholin, Nitrosoverb. (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 71.
$C_{12}H_{20}O_4N_4$ 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxy-hydantoyl-äthylamid, Acetylverbindung (H. Biltz u. F. Lachmann) **113**, 327.
$C_{12}H_{22}ON_2$ Piperidyl-1-cyclohexancarbonsäure-1, Säureamid (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 76.

— 12 IV —

$C_{12}H_{22}ONCl$ Salzsaur. Dicyclohexanmorpholin (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 71.

C_{13}-Gruppe

$C_{13}H_{11}J_5$ Diphenyljodoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) **113**, 165.

$C_{13}H_{13}N_3$ p_2-Diamido-benzophenonimid (W. Madelung) **114**, 44.

$C_{13}H_{16}O_4$ 4,6-Dimethyl-2-methoxyphenyl-glyoxylsäure, Äthylester (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 334.
4,6-Dimethyl-2-äthoxyphenyl-glyoxylsäure, Methylester (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 336.

$C_{13}H_{22}N_2$ N-Cyclohexyl-cyclohexan-cyan-1-amin-1 (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 72.

— 13 III —

$C_{13}H_{12}O_3S$ β-Naphthalinsulfonaceton (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 204.

$C_{13}H_{15}O_2Cl$ Chlor-2-cyclohexanol-1, Benzoesäureester (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 65.

$C_{13}H_{15}O_5N$ N-Carbäthoxyisatinsäureäthylester (G. Heller u. H. Lauth) **113**, 229.

$C_{13}H_{22}ON_2$ N-o-oxycyclohexyl-cyclohexan-cyan-1-amin-1 (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 73.

$C_{13}H_{23}O_3N$ N-o-oxycyclohexyl-cyclohexan-amin-1-carbonsäure-1 (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 74.

— 13 IV —

$C_{13}H_{14}O_4NCl$ Chlor-2-cyclohexanol-1, p-Nitrobenzoesäureester (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 65.

C_{15}-Gruppe

$C_{15}H_{24}$ Caryophyllen (E. Deussen) **114**, 98, 110, 111.

$C_{15}H_{26}$ Dihydrocaryophyllen (E. Deussen) **114**, 83.

$C_{15}H_{16}N_2$ p-Dimethylaminobenzylidenanilin (W. Madelung) **114**, 47.

$C_{15}H_{26}O$ α-Isocaryophyllenalkohol (E. Deussen) **114**, 121.

— 15 III —

$C_{15}H_{12}O_3N_2$ N-Benzoylisatinsäureamid (G. Heller u. H. Lauth) **113**, 232.

$C_{15}H_{15}O_5Cl$ Verb. aus β-Naphthol-α-aldehyd u. Methyläthylketon, gelbes Perchlorat (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) **114**, 192.

$C_{15}H_{15}O_2N$ Xylenole, [1,2,3-; 1,2,4-; 1,3,2-; 1,3,4-], Phenylurethane (W. Steinkopf u. Th. Höpner) **113**, 151.
Äthylphenole [m- u. p-], Phenylurethane (W. Steinkopf u. Th. Höpner) **113**, 151.

$C_5H_{20}O_4N_2$ Dimethylamino-2-cyclohexanol-1, Nitrobenzoesäureester (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 67.

$C_{15}H_{21}O_2N$ Dimethylaminocyclohexanol-benzoesäureester (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 66.

$C_{15}H_{22}O_2N_2$ Dimethyl-amino-2-cyclohexanol-p-aminobenzoesäureester-1 (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 69.

$C_{15}H_{23}OJ$? (γ-Caryophyllenhydroxymercuriacetat, Jodprodukt—Hg) E. Deussen) **114**, 97.

— 15 IV —

$C_{15}H_{25}OClHg$ Quecksilberacetatverb. d. Caryophyllens, Chlorprodukt (E. Deussen) **114**, 87.

γ-Caryophyllenhydroxymercuriacetat, Chlorprodukt (E. Deussen) **114**, 96.

$C_{15}H_{25}OBrHg$ Quecksilberacetatverb. d. Caryophyllens, Bromprodukt (E. Deussen) **114**, 89.

γ-Caryophyllenhydroxymercuriacetat, Bromprodukt (E. Deussen) **114**, 97.

$C_{15}H_{25}OJHg$ Quecksilberacetatverb. d. Caryophyllens, Jodprodukt (E. Deussen) **114**, 90.

γ-Caryophyllenhydroxymercuriacetat, Jodprodukt (E. Deussen) **114**, 97.

$C_{15}H_{25}OFHg$ Quecksilberacetatverb. d. Caryophyllens, Fluorprodukt (E. Deussen) **114**, 91.

$C_{15}H_{27}O_5PHg$ Quecksilberacetatverb. des Caryophyllens, Umsetzung mit Phosphorsäure (E. Deussen) **114**, 94.

— 15 V —

$C_{15}H_{25}O_3N_2ClJ$ Caryophyllen, Jodprodukt d. blauen β-Hydrochlornitrosits (E. Deussen) **114**, 106.

C_{16}-Gruppe

$C_{16}H_{11}N_3$ m-Chlorbenzolazo-α-naphthylamin (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 271.

$C_{16}H_{32}O$ Muscol (H. Walbaum) **113**, 169.

— 16 III —

$C_{16}H_{10}N_4Cl_2$ α-Chlorbenzolazo-α-naphthalindiazoniumchlorid (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 274.

$C_{16}H_{12}N_3Cl$ α-Chlorbenzolazo-α-naphthylamin (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 271.

$C_{16}H_{12}N_3Br$ o-Brombenzolazo-α-naphthylamin (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 279.

$C_{16}H_{13}ON$ α-Phenyl-o-methoxychinolin (J. Tröger u. St. Gerö) **113**, 296.

$C_{16}H_{13}O_2N$ α-Oxy-β-phenyl-o-methoxychinolin (J. Tröger u. St. Gerö) **113**, 302.

$C_{16}H_{14}ON_2$ α-Amino-β-phenyl-o-methoxychinolin (J. Tröger u. St. Gerö) **113**, 298.

$C_{16}H_{14}O_2N_2$ 4,6-Dimethyl-cumarandion, $\alpha(\beta)$-Phenylhydrazon (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 326/27.

$C_{16}H_{14}O_4S_4$ p,p'-Bis-thio-glykolsäure-diphenyl-disulfid (O. Behaghel) **114**, 309.

$C_{16}H_{15}O_3N$ 2-Oxy-4,6-dimethylphenyl-glyoxylsäure, Anil (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 331.

$C_{16}H_{15}O_5N_3$ o-Oxy-phenyl-glyoxylsäure, p-Nitrophenylhydrazon d. Äthyläthers (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 333.

$C_{16}H_{16}O_3N_2$ 2-Oxy-4,6-dimethyl-phenyl-glyoxylsäure, Phenylhydrazon (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 327.

$C_{16}H_{19}N_2J$ p-Dimethylamido-benzylidenanilin, Jodmethylat (W. Madelung) **114**, 47.

$C_{16}H_{20}J_3As$ Dimethyldibenzylarsoniumtrijodid (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) **113**, 163.

$C_{16}H_{28}O_3Hg$ γ-Caryophyllenhydroxymercuriacetat (E. Deussen) **114**, 96.

— 16 IV —

$C_{16}H_{10}N_4ClBr$ p-Brombenzolazo-α-naphthalindiazoniumchlorid (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 278.

$C_{16}H_{11}O_5N_5S$ p-Nitrobenzolazo-α-naphthalindiazosulfosäure (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 290.

$C_{16}H_{13}O_3NS_2$ β-Benzolsulfon o-methoxythiocarbostyril (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 259.

$C_{16}H_{13}O_4NS$ β-Benzolsulfon-o-methoxycarbostyril J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 256.

$C_{16}H_{25}ONHg$ γ-Caryophyllenhydroxymercuriacetat, Umsetzung mit Cyankalium (E. Deussen) **114**, 97.

— 16 V —

$C_{16}H_{11}O_3NCl_2S$ α-Chlor-β(p)-chlorbenzolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 264.

$C_{16}H_{11}O_3N_4ClS$ m-Chlorbenzolazo-α-naphthalindiazosulfosäure (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 285.
o-Verb. (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 275.

$C_{16}H_{11}O_3N_4BrS$ [o,m,p]-Brombenzolazo-α-naphthalindiazosulfosäure (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 287/88; (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 282.

$C_{16}H_{12}O_3NClS$ α-Chlor-β-benzolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 258.

$C_{16}H_{12}O_4NClS$ β(p)-Chlorbenzolsulfon-o-methoxycarbostyril (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 263.

$C_{16}H_{12}O_4NBrS$ β p)-Brombenzolsulfon-o-methoxycarbostyril (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 265.

$C_{16}H_{13}O_3N_2ClS$ α-Amido-β(p)-chlorbenzolsulfon o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 262.

$C_{16}H_{13}O_3N_2BrS$ α-Amido-β(p)-brombenzolsulfon-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 264.

$C_{16}H_{13}O_3N_4ClS$ m-Chlorbenzolazo-α-naphthalinhydrazinsulfosäure (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 285.
o-Verb. (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 275.

$C_{16}H_{13}O_3N_4BrS$ p-Brombenzolazo-α naphthalinhydrazinsulfosäure (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 288, 289.
o-Verb. (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 282.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{14}O_2N_4$ 6-Methyl-4-nitrobenzolazo-α-naphthylamin (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 272.

$C_{17}H_{15}O_4N$ N-Benzoylisatinsäureester (G. Heller u. H. Lauth) **113**, 231.

$C_{17}H_{16}O_2N_2$ 4,6-Dimethyl-cumarandion, β-Methyl-phenyl-hydrazon (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 330.

$C_{17}H_{16}O_4N_2$ N-Benzoylisatinsäureesteroxim (G. Heller u. H. Lauth) **113**, 232.

$C_{17}H_{17}O_2N$ Tetrahydro-o-methoxychinolin, Benzoylverb. (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 255.

$C_{17}H_{21}NJ_4$ Dimethyldibenzylammoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) **113**, 161.

$C_{17}H_{22}NJ$ Diäthylbenzylphenylammoniumjodid (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) **113**, 161.

$C_{17}H_{24}O_5Hg_2$ Quecksilberacetatverb. des Caryophyllens, Umsetzung mit Oxalsäure (E. Deussen) **114**, 95.

$C_{17}H_{25}O_2N$ Diäthylamino-2-cyclohexanol-1, Benzoylester (wasserfrei) (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 63.

— 17 IV —

$C_{17}H_{13}O_8N_5S$ 2-Methyl-5-nitrobenzolazo-α-naphthalindiazosulfosäure (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 291.

$C_{17}H_{15}O_3NS$ β-Benzolsulfon-o-methoxychinaldin (2-Methyl-3-benzolsulfon-8-methoxychinaldin) (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 202.

$C_{17}H_{15}O_3NS_2$ β(p)-Toluolsulfon-o-methoxythiocarbostyril (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 262.

$C_{17}H_{15}O_4NS$ β(p)-Toluolsulfon-o-methoxycarbostyril (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 261.

$C_{17}H_{15}O_4NS_2$ β(o)-Anisolsulfon-o-methoxythiocarbostyril (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 266.

$C_{17}H_{15}O_5NS$ β(o)-Anisolsulfon-o-methoxycarbostyril (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 266.

$C_{17}H_{15}O_5N_5S$ 2-Methyl-[4,5]-nitrobenzolazo-α-naphthalinhydrazinsulfosäure (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 290/91.

$C_{17}H_{16}O_3N_2S$ α-Amido-β(p)-toluolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 260.

$C_{17}H_{16}O_4N_2S$ α-Amido-β(o)-anisolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 265.

$C_{17}H_{24}ON_2Hg_2$? ($C_{15}H_{24}$. HgO . $HgCy_2$) (E. Deussen) **114**, 99.

$C_{17}H_{29}O_2NBr_2$ Caryophyllen, Äthoxynitrosokörper, Bromprodukt (E. Deussen) **114**, 100.

$C_{17}H_{30}O_2NCl$ Caryophyllen, Äthoxynitrosokörper, Salzsäureverb. (E. Deussen) **114**, 100.

— 17 V —

$C_{17}H_{14}O_3NClS$ β(p)-Chlorbenzolsulfon-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 226.
α-Chlor-β(p)-toluolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 261.

$C_{17}H_{14}O_3NBrS$ β(p)-Brombenzolsulfon-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 225.

$C_{17}H_{14}O_4NClS$ α-Chlor-β(o)-anisolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 266.

C_{18}-Gruppe

$C_{18}H_{14}O_2$ 3-Methyl-spiro-dibenzopyran (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) **114**, 187.

— 18 III —

$C_{18}H_{15}O_4Cl$ Verb. aus Resorcylaldehyd u. Methyläthylketon, Chlorid (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) **114**, 198.

$C_{18}H_{18}O_4N_2$ 2-Oxy-4,6-dimethylphenylglyoxylsäure, Acetylphenylhydrazon (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 330.

$C_{18}H_{19}O_3N$ o-Methoxy-Py-tetrahydrochinaldin, Benzoylverb. (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 210; (J. Tröger u. J. Kestenbach) 232.

$C_{18}H_{19}O_3N$ 2-Oxy-4,6-dimethyl-phenyl-glyoxylsäure, Anil-Dimethyläther-ester (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 331.

$C_{18}H_{29}O_2N$ Allyloxynitrosocaryophyllen (E. Deussen) **114**, 103.

$C_{18}H_{29}O_5N$ 2,2'-Dioxydicyclohexylamin, Triacetat (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 70.

$C_{18}H_{31}O_3N$ α-Propylenglykoxynitrosocaryophyllen (E. Deussen) **114**, 102.

— 18 IV —

$C_{18}H_{14}ON_3Cl$ α-Chlorbenzolazo-α-naphthylamin, Acetylverb. (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 273.

$C_{18}H_{14}ON_3Br$ o-Brombenzolazo-α-naphthylamin, Acetylverb. (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 280.

$C_{18}H_{17}O_3NS$ β(p)-Toluolsulfon-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 203.

$C_{18}H_{17}O_4NS$ β(o)-Anisolsulfon-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 227.

$C_{18}H_{17}O_5NS$ β(p)-Phenetolsulfon-o-methoxycarbostyril (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 267.

$C_{18}H_{18}O_4N_2S$ α-Amido-β(p)-phenetolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 267.

$C_{18}H_{19}O_7NS_2$ β(p)-Toluolsulfon-o-methoxychinaldin, saures Sulfat (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 207.

— 18 V —

$C_{18}H_{16}O_4NClS$ α-Chlor-β(p)-phenetolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 268.

$C_{18}H_{18}O_3NJS$ β(o)-Anisolsulfonchinaldin, Jodmethylat (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 231.

C_{19}-Gruppe

$C_{19}H_{15(17)}N_3$ $(C_{20}H_{15(17)}O_2N_3)—CO_2$ (M. Henze) **113**, 217.

$C_{19}H_{16}S$ Diphenylmethylphenylsulfid (R. Knoll) **113**, 42.

$C_{19}H_{19}N_3$ p_2-Diamidobenzophenonphenylimid (W. Madelung) **114**, 43.

$C_{19}H_{20}N_4$ Tetramethyldiaminodiphenyl-dicyanmethan (W. Madelung) **114**, 52.

— 19 III —

$C_{19}H_{13}O_4N_3$ o-Methoxy-2,4-diketo-1,2,3,4-tetrahydro-1,3-chinolindiazin, Monobenzoylverbindung (J. Tröger u. St. Gerö) **113**, 307.

$C_{19}H_{15}O_3N$ 3,4-Dioxybenzal-o-methoxychinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 240.

$C_{19}H_{16}OS$ Diphenylmethylphenylsulfoxyd (R. Knoll) **113**, 42.

$C_{19}H_{16}O_2S$ Diphenylmethylphenylsulfon (R. Knoll) **113**, 43.

$C_{19}H_{17}O_3N$ 3,4-Dioxybenzyl-o-methoxy-chinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 241.

$C_{19}H_{26}O_2N_2$ Michlersches Keton, Dimethylacetal (W. Madelung) **114**, 52.

— 19 IV —

$C_{19}H_{19}O_4NS$ β(p)-Phenetolsulfon-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 203.
β(o)-Verb. (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 227.

— 19 V —

$C_{19}H_{16}O_3NClS$ α-Propenyl-β(p)-chlorbenzolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 233.

$C_{19}H_{16}O_3NBrS$ α-Propenyl-β(p)-brombenzolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 233.

C_{20}-Gruppe

$C_{20}H_{16}O_4$ Tetramethyl-4,6,4',6'-oxindirubin (R. Stollé u. H. Stamm) **114**, 245.

— 20 III —

$C_{20}H_{15(17)}O_2N_3$?(2 Mol. Cyanessigsäure, 2 Mol. Benzaldehyd, 1 Mol. Blausäure — 1 Mol. CO_2 und 2 Mol. H_2O) (M. Henze) **113**, 214.

$C_{20}H_{15}O_4Cl$ Chlor-5-tetramethyl-4,6,4',6'-oxindirubin (R. Stollé u. H. Stamm) **114**, 247.

$C_{20}H_{15}O_5Cl$ 3-Phenyl-spiro-dinaphthopyran, gelbes Perchlorat aus 1 Mol. Aldehyd u. 1 Mol. Phenylaceton (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) **114**, 196.

$C_{20}H_{16}O_2N_2$ o-Oxy-phenylglyoxylsäure, Anil-anilid (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 332.

$C_{20}H_{17}O_7Cl$ 3-Methyl-spiro-dibenzopyran, Perchlorat der acetylierten Pseudobase (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) **114**, 188.

$C_{20}H_{25}N_3S$ Tetramethyldiamidodiphenyl-äthylmercapto-cyanmethan; Leukocyanid d. Äthylmercaptofarbsalzes aus Tetramethyldiamido-thiobenzophenon oder Äthylthiocarbinolbase d. Tetramethyl-diamido-diphenyl-cyan-carboniumfarbsalzes (W. Madelung) **114**, 54.

C_{21}-Gruppe

$C_{21}H_{16}O_4N_2$ o-Oxy-phenyl-glyoxylsäure, Benzoyl-phenylhydrazon (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 332.

$C_{21}H_{30}N_2S_2$ Michlers Keton, Diäthylmercaptol (W. Madelung) **114**, 53.

— 21 IV —

$C_{21}H_{17}O_3NS$ $\beta(\beta)$-Naphthalinsulfon-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 204.

— 21 V —

$C_{21}H_{18}O_2NJS$ $\beta(\beta)$-Naphthalinsulfonchinaldin, Jodmethylat (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 208.

C_{22}-Gruppe

$C_{22}H_{16}O_2$ 3-Methyl-spiro-benzo-naphthopyran (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) **114**, 192.

— 22 III —

$C_{22}H_{17}N_6Cl$ o-Chlorbenzolazo-α-naphthalinazo-m-phenylendiamin (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 274.

$C_{22}H_{20}O_2N_2$ 2-Oxy-4,6-dimethyl-phenyl-glyoxylsäure, Anil-anilid (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 332.

$C_{22}H_{22}J_4S$ Tribenzylsulfoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) **113**, 164.

$C_{22}H_{26}O_3N_2$ Dimethylamino-2-cyclo-hexanol-aminobenzoesäureester-1, Benzoylverb. (A. Kötz u. P. Merkel) **113**, 70.

— 22 IV —

$C_{22}H_{15}O_2N_4Cl$ m-Chlorbenzolazo-α-naphthylazoresorcin (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 275.
o-Verb. (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 275.

$C_{22}H_{15}O_2N_4Br$ p-Brombenzolazo-α-naphthylazoresorcin (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 279.
o-Verb. (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 282.

$C_{22}H_{18}O_3N_2S$ α-Phenylamido β-benzolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 258.

C_{23}-Gruppe

$C_{23}H_{18}S$ Diphenylmethyl-α-naphthylsulfid (R. Knoll) **113**, 43.

— 23 III —

$C_{23}H_{17}O_4N_5$ 2-Methyl-4-nitrobenzolazo-α-naphthylazoresorcin (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 283.

$C_{23}H_{17}O_5Cl$ 2-(2,4-Dioxyphenyl)-4,6-di-(4-oxyphenyl)-pyryliumchlorid (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 175.

$C_{23}H_{17}O_6Cl$ 2-(2-Oxyphenyl)-4,6-diphenylpyrylium-perchlorat (W. Dilthey u. G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 162.
2,6-Di-(2,4-dioxyphenyl)-4-(4-oxyphenyl)-pyryliumchlorid, [wasserfrei] (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 176.
2,6-Diphenyl-4-(4-oxyphenyl)-pyryliumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 178.

$C_{23}H_{18}OS$ Diphenylmethyl-α-naphthylsulfoxyd (R. Knoll) **113**, 44.

$C_{23}H_{18}O_3N_2$ 4,6-Dimethyl-cumarandion, α-Benzoylphenylhydrazon (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 326.

$C_{23}H_{20}O_4N_2$ 2-Oxy-4,6-dimethyl-phenyl-glyoxylsäure, Benzoylphenylhydrazon (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 328.

$C_{23}H_{21}O_2N$ Py-Tetrahydro-α-phenyl-o-methoxychinolin, Benzoylverbindung (J. Tröger u. St. Gerö) **113**, 297.
N-Benzoyl-Py-tetrahydro-β-phenyl-o-methoxychinolin (J. Tröger u. St. Gerö) **113**, 300.

$C_{23}H_{21}O_3N_3$ N-Benzoylisatinsäureesterphenylhydrazon (G. Heller u. H. Lauth) **113**, 232.

$C_{23}H_{35}O_2N$ Muscolphenylurethan (H. Walbaum) **113**, 169.

— 23 IV —

$C_{23}H_{16}ON_3Cl$ α-Chlorbenzolazo-α-naphthylamin, Benzoylverb. (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 273.

$C_{23}H_{16}ON_3Br$ o-Brombenzolazo-α-naphthylamin, Benzoylverb. (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 281.

$C_{23}H_{17}ON_4Cl$ o-Oxybenzyliden-m-chlorbenzolazo-α-naphthalinhydrazon (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 286.

o-Oxybenzyliden-o-chlorbenzolazo-α-naphthylhydrazon (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 278; p-Verb. 278.

$C_{23}H_{17}ON_4Br$ o-Oxybenzyliden-p-brombenzolazo-α-naphthalinhydrazon (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 288.

$C_{23}H_{20}O_3N_2S$ α-Phenylamido-β(p)-toluolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) **114**, 262.

$C_{23}H_{20}O_4N_2S$ α-Phenylamido-β(o)-anisolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg **114**, 266.

C_{24}-Gruppe

$C_{24}H_{18}O_3$ 6-(2-Oxy-4-methylphenyl)-4-phenyl-2-(2-violon) (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 166.

$C_{24}H_{20}O_3$ 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-4,6-diphenylpyranol (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 164.

$C_{24}H_{20}O_4$ 2-(2-Oxyphenyl)-4-phenyl-6-(2-oxy-4-methylphenylpyranol) (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 166.

— 24 III —

$C_{24}H_{19}ON$ 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-4,6-diphenylpyridin (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 165.

$C_{24}H_{19}O_2N$ 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-6-(2-oxyphenyl)-4-phenylpyridin (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 166.

$C_{24}H_{19}O_2Cl$ 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-4,6-diphenylpyryliumchlorid [rotes Salz] (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 163.

$C_{24}H_{19}O_3N_3$ o-Oxybenzyliden-2-methyl-5-nitrobenzolazo-α-naphthalinhydrazon (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 292.

$C_{24}H_{19}O_3Cl$ 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-6-(2-oxyphenyl)-4-phenylpyryliumchlorid (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 165.

$C_{24}H_{19}O_6Cl$ 2-(2-Methoxyphenyl)-4,6-diphenylpyryliumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 162/63.

2,6-Diphenyl-4-(4-methoxyphenyl)-pyryliumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 178.

$C_{24}H_{19}O_7Cl$ 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-6-(2-oxyphenyl)-4-phenylpyryliumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 165.

$C_{24}H_{19}N_4Br$ p-Tolyliden-o-brombenzolazo α-naphthylhydrazon (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 284.

$C_{24}H_{20}O_2Cl_2$ 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-4,6-diphenylpyryliumchlorid [gelbes Salz] (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 163.

$C_{24}H_{21}O_{11}Cl$ Resorcylaldehyd u. Methyläthylketon, Perchlorat d. acetylierten Pseudobase (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) **114**, 198.

$C_{24}H_{22}O_4N_2$ Kond.-Produkt d. 2-Methoxy-4,6-dimethyl-phenylglyoxylsäure u. as. Benzoyl-phenylhydrazin (K. v. Auwers u. W. Herbener) **114**, 329.

$C_{24}H_{28}NJ$ Propyltribenzylammoniumjodid (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) **113**, 162.

— 24 IV —

$C_{24}H_{19}ON_4Cl$ p-Methoxybenzyliden-o-chlorbenzolazo-α-naphthylhydrazon (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 277; m-Verb. 278.

$C_{24}H_{19}ON_4Br$ p-Methoxybenzyliden-o-brombenzolazo-α-naphthylhydrazon (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 283.

$C_{24}H_{19}O_3NS$ Benzal-o-methoxy-β-benzolsulfonchinaldin (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 212.

— 24 V —

$C_{24}H_{18}O_3NClS$ β(p)-Chlorbenzolsulfon-α-benzal-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 235.

$C_{24}H_{18}O_3NBrS$ β(p)-Brombenzolsulfon-α-benzal-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 234.

C_{25}-Gruppe

$C_{25}H_{16}O_2$ Spiro-di-naphthopyran (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) **114**, 189.

$C_{25}H_{20}O_4$ 6-(4-Methoxy)-2-(4-methoxy-2-violon) (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 170.

$C_{25}H_{22}O_4$ 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-4-phenyl-6-(4-methoxyphenyl)-pyranol (W. Dilthey, G Fröde u. H. Koenen) **114**, 168.

$C_{25}H_{22}O_5$ 2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-phenyl-6-(4-methoxyphenyl)-pyranol (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 171.

— 25 III —

$C_{25}H_{17}O_2Cl$ β-Naphthol-α-aldehyd u. Aceton, neutrales Chlorid (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) **114**, 189.

$C_{25}H_{19}N_4Cl$ Cinnamyliden-o-chlorbenzolazo-α-naphthylhydrazon (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 277.

$C_{25}H_{19}N_4Br$ Cinnamyliden-o-brombenzolazo-α-naphthylhydrazon (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 285.

$C_{25}H_{20}OS$ Triphenylmethylphenylsulfoxyd (R. Knoll) **113**, 44.

$C_{25}H_{21}O_2N$ 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-4-phenylpyridin (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 169.

$C_{25}H_{21}O_3N$ 2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-phenyl-6-(4-methoxyphenyl)-pyridin (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 171.
2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenylpyridin (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 175.

$C_{25}H_{21}O_3Cl$ 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-4-phenylpyrylium, Neutrales Chlorid (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 167.

$C_{25}H_{21}O_6Cl$ 2-(2-Methoxy-4-methylphenyl)-4,6-diphenylpyryliumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 163.

$C_{25}H_{21}O_7Cl$ 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-4-phenylpyriliumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 167.

$C_{25}H_{21}O_8Cl$ 2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-phenyl-6-(4-methoxyphenyl)-pyryliumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 170.
2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenylpyryliumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 175.

— 25 IV —

$C_{25}H_{19}O_5NS$ 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy-β-benzolsulfonchinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 218.

$C_{25}H_{21}O_3NS$ Benzal-o-methoxy-β(p)-toluolsulfonchinaldin (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 212.

$C_{25}H_{21}O_4NS$ β(o)-Anisolsulfon-α-benzal-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 235.

— 25 V —

$C_{25}H_{18}O_5NClS$ 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy-β(p)-chlorbenzolsulfonchinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 238.

$C_{25}H_{18}O_5NBrS$ 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy-β(p)-brombenzolsulfonchinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 237.

C_{26}-Gruppe

$C_{26}H_{18}O_2$ 3-Methyl-spiro-di-naphthopyran (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) **114**, 191.

$C_{26}H_{22}O_4$ 2-(2-Acetoxy-4-methylphenyl)-4,6-diphenylpyranol (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 164.

$C_{26}H_{22}O_5$ 2,4,6-Tri-(4-methoxyphenyl)-2-(2-violon) (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 173.

$C_{26}H_{22}O_6$ 4-(4-Methoxyphenyl)-6-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-2-(4-methoxy-2-violon) (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 177.

$C_{26}H_{24}O_6$ 2-(2 Oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-pyranol (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 173.

$C_{26}H_{24}O_7$ 2,6-Di-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-pyranol (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 177.

— 26 III —

$C_{26}H_{19}O_2Cl$ Verb. aus β-Naphthol-α-aldehyd u. Methyläthylketon, neutrales Chlorid (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) **114**, 190.

$C_{26}H_{22(24)}O_2N_4$ [2 Mol. Cyanessigsäure, 2 Mol. Benzaldehyd, 1 Mol. Blausäure — 1 Mol. CO_2 u. 2 Mol. H_2O], Anilinsalz. (M. Henze) **113**, 215.

$C_{26}H_{23}O_4N$ 2 (2-Oxy-4-methoxyphenyl) 4,6 di-(4-methoxyphenyl)-pyridin (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 174.

$C_{26}H_{23}O_9Cl$ 2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl) 4-(4-methoxyphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-pyryliumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 172.

$C_{26}H_{23}O_{10}Cl$ 2,6 Di-(2-oxy-4-methoxyphenyl) 4-(4-methoxyphenyl)-pyryliumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 176.

— 26 IV —

$C_{26}H_{17}ON_4Cl$ m-Chlorbenzolazo-α-naphthylazo-β-naphthol (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 275.

$C_{26}H_{17}ON_4Br$ p-Brombenzolazo α-naphthylazo-β-naphthol (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 279.
o-Verb. (J. Tröger u. H. Bertram) **114**, 281.

$C_{26}H_{21}O_5NS$ 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy-β(p)-toluolsulfonchinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 218.

$C_{26}H_{21}O_6NS$ 3,4-Dioxybenzal-o methoxy-β(o) anisolsulfonchinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 238.

$C_{26}H_{23}O_4NS$ Benzal-o-methoxy-β(p) phenetolsulfonchinaldin (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 213.
Phenetolsulfon-α-benzal-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 235.

C_{27}-Gruppe

$C_{27}H_{18}O_2$ 3-Phenyl-spiro-naphtho-benzopyran (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) **114**, 197.

$C_{27}H_{24}O_5$ 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-4-phenylpyryliumperchlorat, acetylierte Pseudobase (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 168.

— 27 III —

$C_{27}H_{19}O_3N_5$ 2-Methyl-4-nitrobenzolazo-α-naphthylazo-β-naphthol (J. Tröger u. R. Schaefer) **113**, 283.

— 27 IV —

$C_{27}H_{23}O_6NS$ 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy-β(p)-phenetolsulfonchinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 218.
β(o)-Verb. (J. Tröger u. J. Kestenbach) **114**, 238.

C_{28}-Gruppe

$C_{28}H_{21}O_7Cl$ 3-Methyl-spiro di-naphthopyran, acetyliertes Perchlorat (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) **114**, 191.

— 28 IV —

$C_{28}H_{21}O_6NS$ Benzal-o-methoxy-$\beta(\beta)$-naphthalinsulfonchinaldin (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 213.

C_{29}-Gruppe

$C_{29}H_{29}J_4As$ Tetrabenzylarsoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) **113**, 164.

— 29 IV —

$C_{29}H_{21}O_5NS$ 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy-$\beta(\beta)$-naphthalinsulfonchinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. C. Pape) **114**, 219.

C_{30}-Gruppe

$C_{30}H_{26}O_6$ Kond.-Produkt aus 1 Mol. Dimethyl-4,6-cumarandion mit 2 Mol. Dimethyl-4,6-cumaranon (R. Stollé u. H. Stamm) **114**, 244.

— 30 III —

$C_{30}H_{21}O_{10}N_3$ 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-6-(2-oxyphenyl)-4-phenylpyryliumpikrat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 165.

$C_{30}H_{22}O_9N_4$ 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-6-(2 oxyphenyl)-4-phenylpyridin, Pikrat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 166.

$C_{30}H_{25}O_6Cl$ Konz.-Produkt: 1 Mol. Chlor-5-dimethyl-4,6-cumarandion mit 2 Mol. Dimethyl-4,6-cumaranon (R. Stollé u. H. Stamm) **114**, 246.

$C_{30}H_{26}ON_2$ α-Dibenzylamino-β-phenyl-o-methoxychinolin (J. Tröger u. St. Gerö) **113**, 391.

C_{31}-Gruppe

$C_{31}H_{20}O_2$ 3-Phenyl-spiro-dinaphthopyran (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) **114**, 193.

— 31 IV —

$C_{31}H_{26}O_6NCl$ 1,4-Diphenyl-2-(2-oxy-4-methylphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-pyridiniumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 169.

$C_{31}H_{28}O_7NCl$ 1,4-Diphenyl-2-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-pyridinium, Perchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 172.

1,6-Diphenyl-2-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-pyridiniumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 176.

C_{32}-Gruppe

$C_{32}H_{30}O_6$ Kond.-Produkt: 1 Mol. Isopropyl-4-methyl-7-cumarandion mit 2 Mol. Dimethyl-4,6 cumaranon (R. Stollé u. H. Stamm) **114**, 247.

— 32 III —

$C_{32}H_{50}O_8Hg_3$ Quecksilberacetatverb. d. Caryophyllens, Carbonatverb. (E. Deussen) **114**, 92.

— 32 IV —

$C_{32}H_{28}O_8NCl$ 1-Phenyl-2-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-4,6-di-(4-methoxyphenyl)-pyridiniumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 174.

C_{33}-Gruppe

$C_{33}H_{23}O_7Cl$ 3-Phenyl-spiro-dinaphthopyran, acetyliertes Perchlorat (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) **114**, 195.

$C_{33}H_{38}O_8Hg_2$ Quecksilberacetatverb. des Caryophyllens, Umsetzung mit Zimtsäure (E. Deussen) **114**, 95.

C_{34}-Gruppe

$C_{34}H_{40}O_8N_4Cl_2S_2$ Farbstoff aus Tetramethyl-p_2-diamidothiobenzophenon (W. Madelung) **114**, 55.

C_{36}-Gruppe

$C_{36}H_{44}O_{11}N_4Cl_2$ Einw. von Essigsäureanhydrid auf das einsäurige Perchlorat d. Michlerschen Ketons (W. Madelung) **114**, 51.

C_{37}-Gruppe

$C_{37}H_{47}N_2J_{11}$ Diäthylbenzylphenylammoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) **113**, 161.

C_{38}-Gruppe

$C_{38}H_{30}O_{12}N_4$ 1-Phenyl-2,6-di-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-pyridiniumpikrat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) **114**, 177.

C_{47}-Gruppe

$C_{47}H_{51}J_{11}As_2$ Methyltribenzylarsoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) **113**, 163.

C_{51}-Gruppe

$C_{51}H_{59}N_2J_{11}$ Propyltribenzylammoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) **113**, 162.

Soeben erschienen:

Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie

für das Jahr 1925

71. Jahrgang

Jahrg. 1—25 von R. v. Wagner. Jahrg. 26—56 von Ferd. Fischer

Von

Prof. Dr. B. Rassow und **Dr. A. Loesche**

Leipzig Leipzig

1. Abteilung: **Unorganischer Teil.** VI, 781 Seiten mit 333 Abbildungen im Text. 8°. 1926. Rm. 36.—, geb. Rm. 39.—

Inhalt: Technologie der Brennstoffe. — Metallgewinnung. — Chemische Fabrikindustrie. — Glas, Ton, Zement, Kalk. — Apparate, Verschiedenes. — Namenregister. — Sachregister. — Verzeichnis der Reichspatente.

2. Abteilung: **Organischer Teil.** IV, 595 Seiten mit 72 Abb. 1926. 8°. Rm. 36.—, geb. Rm. 39.—

Inhalt: Chemische Fabrikindustrie. — Kohlehydrate, Nahrungsmittel. — Gärungsgewerbe. — Faserstoffe, Färberei. — Sonstige organisch-chemische Industrie. — Register. — Verzeichnis der deutschen Reichspatente.

Alle Gebiete werden mit gleicher Vollständigkeit berücksichtigt. Zu den Apparate-Patenten sind in den meisten Fällen Abbildungen beigefügt. Daneben werden Auszüge aus den wichtigeren literarischen Veröffentlichungen mitgeteilt. Es gibt wohl kaum ein anderes Gebiet der Technologie, welches über ein so bedeutendes Werk, wie diese Jahresberichte sind, verfügt. In lückenloser Reihenfolge, mit dem Jahre 1855 beginnend, geben diese Bände ein eingehendes Bild von der Entwicklung der chemischen Industrie.

Erdmann-Königs Grundriß der allgemeinen Warenkunde

unter Berücksichtigung der Technologie und Mikroskopie

Für Handelsschulen, Handelsakademien und Handelshochschulen, gewerbliche Lehranstalten, zur Vorbildung von Lehramtskandidaten, Wirtschaftspolitiker und zur Weiterbildung für Kaufleute und Techniker im Betriebe

17.—19., neuüberarbeitete Auflage

Von **Dr.-Ing. Ernst Remenovsky**

Professor am Staats-Real-Gymnasium Wien II, e. Lehrer an der Wiener Handelsakademie und Kursleiter a. d. Hochschule f. Welthandel in Wien

2 Bände. XXXIV, 1244 Seiten mit 668 Abbildungen und 24 Tafeln. 1925. gr. 8°. Rm. 35.—, geb. Rm. 40.—

Chemiker-Zeitung: Die vorliegende Ausgabe ist wegen des großen Umfanges diesmal in zwei Bänden erschienen. Verf. hat sich mit vielem Erfolg bemüht, alles auf den neuesten Stand zu bringen, und sich dabei der Hilfe mehrerer praktisch tätiger Sonderfachleute versichert, was der Zuverlässigkeit der Angaben sehr zustatten gekommen ist. Besonderes Lob verdienen die ungemein anschaulichen Abbildungen, sowohl die Originalphotographien als auch die von den Maschinenfabriken gelieferten Bilder ihrer neuesten Erzeugnisse. Im übrigen bedarf der Erdmann-König, der in 11 Jahren sein 100jähriges Jubiläum feiert, keiner Empfehlung. Reinthaler.

JOHANN AMBROSIUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG